



## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 6:

C22B 1/10, 1/02, 11/00, 15/00

A1

(11) International Publication Number:

WO 98/08989

(43) International Publication Date:

5 March 1998 (05.03.98)

(21) International Application Number: PCT/CA97/00561

(22) International Filing Date: 8 August 1997 (08.08.97)

(30) Priority Data:

08/703,703

27 August 1996 (27.08.96)

US

08/797,103

18 July 1997 (18.07.97)

US

(71) Applicant: EMR MICROWAVE TECHNOLOGY CORPORATION [CA/CA]; Suite 105-106, 64 Alison Boulevard, Fredericton, New Brunswick E3C 1N2 (CA).

(72) Inventors: TRANQUILLA, James, M.; 249 Longwood Drive, Fredericton, New Brunswick E3A 5L1 (CA). KRUESI, Paul, R.; 1118 Maple Street, Golden, CO 80401 (US).

(74) Agent: KENT &amp; EDGAR; 70 Gloucester Street, Ottawa, Ontario K2P 0A2 (CA).

(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

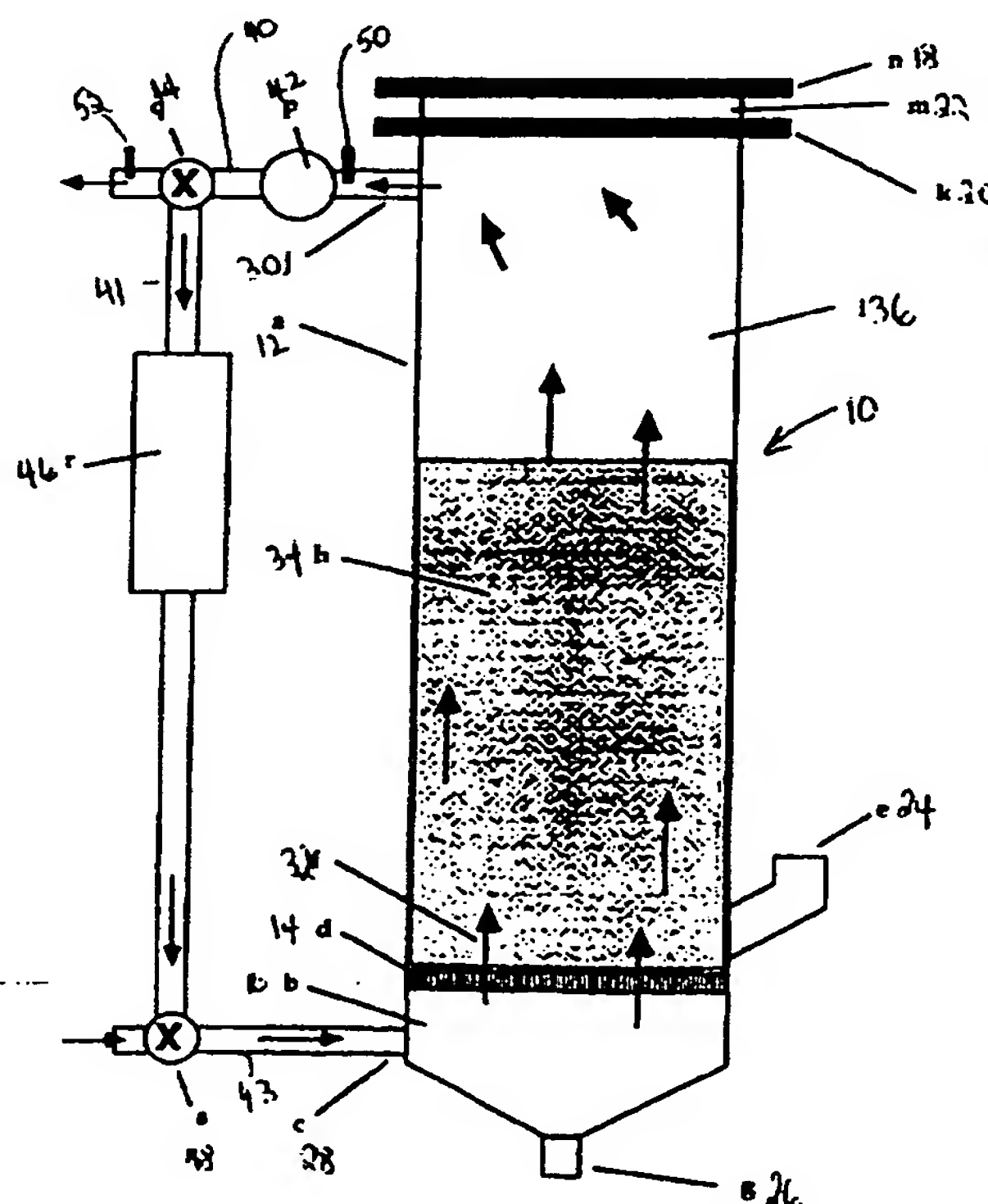
Published

With international search report.

(54) Title: METHOD FOR MICROWAVE INDUCED OXIDATION OF SULPHIDIC ORE MATERIAL IN FLUIDIZED BED WITHOUT SULPHUR DIOXIDE EMISSIONS

## (57) Abstract

The present invention relates to a method for processing pyrite minerals, using a microwave energized fluidizing reactor, under temperature conditions that provide reaction products that are relatively free of SO<sub>2</sub> emissions. The controlled temperature conditions at which the reaction products are hematite and elemental sulphur may be achieved by recirculating and cooling a portion of the outgoing fluidizing gas and by adjusting the microwave energy supplied to the fluidized bed.



BEST AVAILABLE COPY

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						

## **TITLE OF THE INVENTION**

**METHOD FOR MICROWAVE INDUCED OXIDATION OF SULPHIDIC ORE MATERIAL IN FLUIDIZED BED WITHOUT SULPHUR DIOXIDE EMISSIONS**

## **REFERENCE TO RELATED CASES**

This application is a continuation-in-part of U.S. Patent Application Serial No. 08/703,703 filed August 27, 1996, entitled "Method and Apparatus for Oxidation of Sulphidic Ores and Ore Concentrates Without the Production of Sulphur Dioxide Gas" by the same inventors herein.

## **FIELD OF INVENTION**

This invention relates to a microwave fluidized bed reactor which is used to oxidize pyritic ores by controlling microwave power density, oxygen concentration and fluidizing gas flow in such a way as to prevent oxidation of the sulphur into gaseous sulphur dioxide.

## **BACKGROUND OF THE INVENTION**

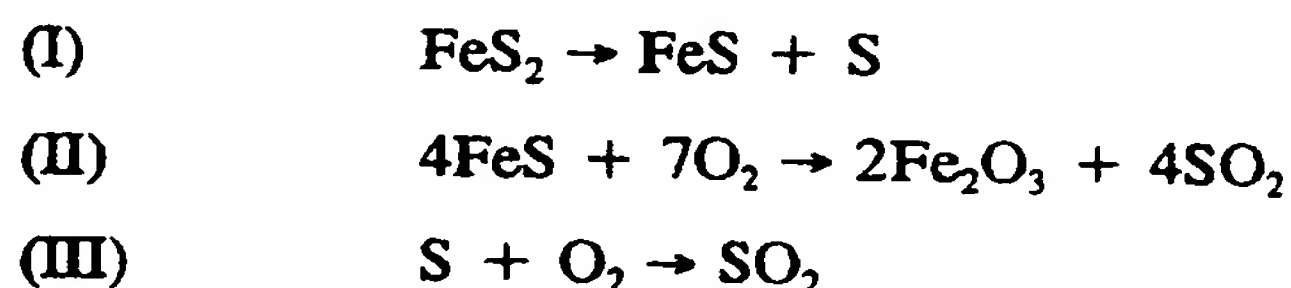
Many commercially important metals occur naturally in chemical composition with sulphur and iron, including gold and copper. These sulphidic compounds are difficult to process to a state where the important metals can be recovered.

Methods for separating metals from their sulphidic host minerals fall into two categories: Pyrometallurgical recovery and hydrometallurgical recovery. Pyrometallurgical recovery involves heating the ore mass and in the process decomposing the sulphide through oxidation resulting in the formation of sulphur dioxide gas. Hydrometallurgical recovery on the other hand involves the dissolution

of the ore constituents in a liquid medium in which one or more chemical reactions can be initiated which will cause the important metals to form a new, recoverable compound. Pyrometallurgical recovery is unsatisfactory today because of the formation of sulphur dioxide gas in the so-called roaster oxidation reaction. Accordingly, this technique has largely been abandoned due to legislation restricting sulphur dioxide emissions. Hydrometallurgical recovery is also an unsatisfactory process because metal recovery is hindered and, in many cases, rendered practically useless in the presence of sulphidic compounds.

Recent developments in this area include bio-oxidation where bacterial enzymes are used to oxidize sulphidic ores. However, this process is highly sensitive to variables such as temperature, sulphur concentration, and the presence of other minerals that may be toxic to the bacteria. Furthermore, the process is extremely expensive and relatively slow, rendering it commercially unviable in many situations.

Conventional pyrite roaster reactions are described by:



In reaction (I), pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) is decomposed into pyrrhotite ( $\text{FeS}$ ) and elemental sulphur ( $\text{S}$ ). In the presence of oxygen and at sufficiently high temperature the associated reactions (II) and (III) include the oxidation of pyrrhotite to form hematite and sulphur dioxide, and of sulphur to form sulphur dioxide. These reactions are highly exothermic, hence it is not possible in conventional roasting reactors to prevent the temperature from increasing to the point where  $\text{SO}_2$  is produced. In fact, in conventional roaster operation, this exothermic energy is necessary to provide the reaction energy needed to cause (I) to occur. This reaction, when augmented by steam and oxygen, may be used as a means of producing high quality  $\text{SO}_2$  as a desired product, as disclosed by Jukkola in United States Patent No. 3,632,312.

An alternative reaction to (I) - (III) is:



by which pyrite is oxidized directly into hematite and elemental sulphur. Table 1 and Figure 4 present a thermodynamic analysis of this reaction at various temperatures.

Tryer, for example, teaches this reaction (IV) in Australian Patent No. 9674. However, Tryer states in his disclosure that it is necessary to maintain the operating temperature within the range 800°C - 1000°C to promote the combination of a high concentration of SO<sub>2</sub> with ferrous sulphide to produce sulphur, a process which often requires the introduction of additional SO<sub>2</sub> to make up the necessary concentration.

An associated reaction, the combination of sulphur with hematite to form magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and SO<sub>2</sub> is described by:



which is described in Table 2 and Figure 3 and which is favored only for temperatures above approximately 800°K (527°C).

Thus, in order for reaction (IV) to be favored and to avoid the entire roaster reaction (I-III), the operating temperature must be maintained below approximately 1000°K (727°C). Further, in order to avoid the reaction (V) the temperature must be maintained below approximately 800°K (527°C). The most strongly favored pyrite reaction is the one which produces hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and SO<sub>2</sub> shown as the lowermost curve in Figure 4 from data in Table 3. In order to avoid this reaction, oxygen must be restricted to allow the production of elemental sulphur (central curve in Figure 4). Accordingly, to limit SO<sub>2</sub> production, the preferred operating temperature is below 527°C where the reaction products of pyrite and oxygen are restricted to hematite and sulphur as described in reaction (IV).

The ability to maintain the otherwise highly exothermic oxidation reaction temperature below 527°C requires separate control of: (1) the oxygen supplied to the reaction; (2) the power (energy) introduced into the material; and (3) the gas flow through the reaction environment (coolant). Control of the aforesaid factors can be achieved, in association with the present invention, using a fluidized bed reactor with power supplied by microwave energy, for treating pyritic mineral ore.

Fluidized bed reactors are presently widely used in many ore processing applications where strong interaction between a solid product and gas medium is required and the use of microwave energy to provide some or all of the required reaction energy has been disclosed in, for example, U.S. Patents Nos.



3,528,179; 4,126,945; 4,967,486; 4,511,362; 4,476,098; 5,382,412 and 5,051,456.

The use of a fluidized bed reactor with a microwave source of power provides the ability to control the oxygen supply to the material undergoing treatment (which governs the rate of reaction and hence reaction temperature) independently of the microwave power (which supplies the energy to initiate the chemical reaction and compensates for other energy losses). The use of microwave energy also provided the unique ability to selectively heat certain materials in the presence of less absorptive gangue materials as is the case with pyritic ores.

The exhaust stream from the reactor is depleted of oxygen as a consequence of the oxidation reaction with the fluidized bed and consists principally of nitrogen. It has been found that by diverting and preferably cooling the exhaust stream and reintroducing it into the reactor with the fluidizing stream that it is effective as a coolant and thus provides the final factor required to achieve the preferred chemical reaction to process pyrite minerals under temperature conditions that provide reaction products that are free of SO<sub>2</sub> emissions.

### **SUMMARY OF THE INVENTION**

Thus the invention comprises a method of oxidizing pyritic ores using a reaction vessel. The method comprises the steps of: (a) fluidizing a bed of pyritic ore in said reactor using a fluidizing gas; (b) heating said bed of ore with microwave energy to initiate an exothermic oxidation reaction in the bed; and (c) cooling the temperature of the reaction in said bed to a temperature at which the preferred reaction products are hematite and elemental sulphur.

The invention also comprises a method of oxidizing pyritic ores using a fluidizing bed reactor. The method comprises the steps of: (a) heating a bed of pyritic ore with microwave energy to initiate an exothermic oxidation reaction within the bed; (b) controlling the inflow of oxygen to the reaction in the reaction chamber; and (c) cooling the temperature of the reaction in said bed to a temperature at which the reaction products are hematite and elemental sulphur, while continuing to supply said bed with microwave energy to selectively heat the pyrite in the presence of

magnetite and hematite.

The invention still further comprises a method for the oxidization of pyritic ores, without the production of  $\text{SO}_2$  as a by product, using a fluidized bed reactor powered by microwave energy. The method comprises the steps of: (a) isolating the vent gases from the reactor when in operation; (b) cooling the said vent gases; and (c) re-introducing the vent gases into the fluidization gases in the reactor to cool the internal reaction temperature.

### **BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS**

The following is a description by way of example of a preferred embodiment of the present invention, reference being made to the accompanying drawings in which:

FIGURE 1 is a cross sectional view of a fluidized bed reactor of the present invention;

FIGURE 2 is a graph showing thermodynamic stability data of Table 1;

FIGURE 3 is a graph showing thermodynamic stability data of Table 2; and

FIGURE 4 is a graph showing the Gibbs Free Energy for various pyrite reactions from data of Table 3.

While the invention will be described in conjunction with the illustrated embodiment, it will be understood that it is not intended to limit the invention to such embodiment. On the contrary, it is intended to cover all alternatives, modifications and equivalents as may be included within the spirit and scope of the invention as defined by the appended claims.

### **DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS**

In the drawings, similar features have been given similar reference numerals. As illustrated in Figure 1 a reactor vessel, such as a fluidized bed reactor

10, comprises a tubular waveguide resonator reaction chamber or cavity 12, bed fluidizer screen 14, and a pressure chamber 16. The reaction chamber 12 is connected to a microwave energy source via waveguide fittings 18 and 20 which may include a coupling iris (not shown) as well as a pressurized gas seal 22. The reaction chamber 12 has a material inlet valve 24, material exit valve 26, gas inlet valve 28 and a gas exhaust port 30. Exhaust port 30 is connected to pipe 40 which is in turn connected to particulate separator 42 (which may be a cyclonic separator), and a first control valve 44. Control valve 44 is connected by pipe 41 to heat exchanger 46 and second control valve 48, which is connected by pipe 43 to the gas inlet valve 28. Pipe 40 has a gas exit port temperature monitor 50 and an SO<sub>2</sub> sensor 52.

Solid material to be processed, usually pyritic ore, is introduced through the inlet valve and is to be fluidized by gas 32 which is supplied from an external source through pipe 43 to control valve 48 and the gas inlet valve 28. The introduction of gas will cause the material which has been introduced through the inlet valve to form a fluidized bed 34 which is suspended through the adjustment of the gas pressure in the pressure chamber 16 and the bed fluidizer screen 14. The fluidized bed is then ready for treatment with microwave energy which is introduced into the reaction chamber from the top via the waveguide fittings. When the bed is in a fluidized state, the solid material is heated by the dielectric and resistive effects caused by interaction between the electromagnetic field and the solid material constituents.

The fluidizing gas will be continuously pumped through valve 28 and exhausted through port 30 during the treatment process. The exhaust stream will be passed through particulate separator 42 to clean the gas of particulate matter (either fines blown free from the fluidized bed or sulphur powder produced from the reaction). The stream will then pass through control valve 44 by which some or all of the exhaust stream, which will be depleted of O<sub>2</sub> and consist primarily of N<sub>2</sub>, can be recirculated back to the chamber after being passed through heat exchanger 46 and second control valve 48. Second control valve 48 allows the exhaust gas to be mixed with fresh air, or gases (if required), to provide the fluidizing stream and act as a coolant for the reaction chamber to achieve the preferred chemical reaction to process



pyrite minerals under temperature conditions that provide reaction products that are free of SO<sub>2</sub> emissions.

The region 36 above the suspended fluidized bed 34 is generally essentially free of solid material and consists primarily of fluidized gas and gaseous reaction products. The gas seal 22 permits the transmission of microwave energy into the reaction chamber 12 while isolating the atmosphere and contents of the chamber from the connecting waveguide attached via fittings 18 and 20.

Treatment of a pyritic ore, according to the present invention, will now be described in greater detail.

The pyritic ore is loaded into the reaction chamber 12 through valve 24. The ore is then fluidized into the bed 34 by pumping a fluidizing gas, which is generally just air, through valve 28. Next microwave energy is applied, via the waveguide fitting. The microwave energy raises the fluidized bed to the preferred operating temperature in the range of about 300°C - 550°C, where as can be seen from the data of Table 1 and shown in Figure 2, pyrite is preferred over pyrrhotite. Additionally, as can be seen in Table 2 and Figure 3, recombination of hematite and sulphur (reaction (IV)) is not favoured at temperatures below 550°C. Once the temperature of the bed has been raised to about 300°C the sulphur-hematite reaction commences. If the temperature rises too quickly (i.e. the N<sub>2</sub> in the vent gasses is not yet sufficient to restrict the amount of O<sub>2</sub> and thus cool the reaction), N<sub>2</sub> can be introduced into the fluidizing stream via valve 48. The reaction can be monitored by checking the particulate separator 42, which will reveal the presence of sulphur, an indicator of the reaction, or by a temperature spike from temperature probe 50 since the initial pyrite reaction is exothermic.

In view of the fact that pyrite reaction is extremely exothermic, the temperature of the reaction chamber will continue to rise (in conventional reactors the running temperature is usually between 600°C and 750°C), causing the release of SO<sub>2</sub>; unless the reaction is cooled to favour reaction (IV).

First of all, the reaction can be cooled by reducing the input of microwave energy; although, as will be discussed below, it is preferable to maintain at least some input of microwave energy, in the range of 0.5kw. The second control

of the reaction temperature is through the manipulation of the recirculating gases which, due to the reaction in the chamber, has been reduced to primarily  $N_2$ . If the reaction has not sufficiently reduced the  $O_2$  from the circulating gases, additional inert gasses can be introduced into the stream to control the amount of  $O_2$  in the reactor. Additionally, the recirculating gases themselves can be cooled prior to reintroduction into the reaction chamber.

Pyrite can be selectively heated while in the presence of magnetite and hematite since it absorbs microwave energy more efficiently. Accordingly, it may be treated by the continued application of microwave energy during the exothermic reaction which is ongoing in the reaction chamber while at the same time the mass of the bed is being cooled by the recirculating gas stream.

Once the treatment process has been completed and the fluidized material appropriately heated or processed, it is ejected from the reactor through port 30 by increasing the fluidizing gas pressure. Any material which has fallen through screen 14 during loading and processing of the chamber is removed through valve 26.

Although described as preferably being tubular, the reaction chamber 12 can be of any appropriate dimension or geometry as dictated by the microwave field distribution. Additionally, while being described as an iris coupled resonator, the reaction chamber may operate as a terminated waveguide (iris fully open) in which case the absorptive action of the load material gives the reactor the characteristics of a travelling-wave applicator.

While the invention has been described in conjunction with a specific embodiment thereof, it is evident that many alternatives, modifications and variations will be apparent to those skilled in the art in light of the foregoing description. Accordingly, it is intended to embrace all such alternatives, modifications and variations as fall within the spirit and broad scope of the invention.

TABLE 1

Gibbs Free Energies (kcal) with increasing temperature for the Pyrite Oxidation Reaction

Temp °K	Temp °C	FeS2	FeS	2 FeS2	+ 1.5 O2	=	Fe2O3	+	4 S	Sum
298	25	-38.26	-24.37	-76.52			-177.42			-100.9
400	127	-37.28	-24.43	-74.55			-170.78			-96.23
500	227	-36.06	-24.61	-72.12			-164.37			-92.25
600	327	-34.7	-24.83	-69.4			-158.09			-88.69
700	427	-33.22	-25.07	-66.44			-151.91			-85.47
800	527	-31.66	-25.27	-63.32			-145.83			-82.51
900	627	-30.01	-25.44	-60.03			-139.84			-79.81
1000	727	-28.25	-25.53	-56.51			-133.91			-77.41

TABLE 2

Gibbs Free Energies (kcal) with increasing temperature for the Sulphur - Hematite Reaction

Temp °K	Temp °C	3 Fe2O3	+ S	=	2 Fe3O4	+	0.5 SO2	Sum
298	25	-532.27			-485.32		-35.83	11.12
400	127	-512.33			-468.64		-35.97	7.72
500	227	-493.12			-452.71		-35.99	4.42
600	327	-474.26			-437.14		-35.95	1.2
700	427	-455.73			-421.92		-35.88	-2.08
800	527	-437.5			-407.12		-35.78	-5.41
900	627	-419.52			-392.77		-35.66	-8.91
1000	727	-401.74			-378.55		-35.51	-12.32

TABLE 3  
Gibbs Free Energies (kcal) with increasing temperature for pyrite reactions

Temp °K	Temp °C	FeS2 = FeS + S	2FeS2 + 1.5 O2 = Fe2O3 + 4S	2FeS2 + 5.5 O2 = Fe2O3 + 4SO2
298	25	13.89	-100.9	-387.73
400	127	12.85	-96.23	-383.98
500	227	11.46	-92.25	-380.16
600	327	9.87	-88.69	-376.32
700	427	8.16	-85.46	-372.52
800	527	6.39	-82.51	-368.77
900	627	4.58	-79.81	-365.11
1000	727	2.72	-77.41	-361.52
1100	827	0.81	-75.32	-357.98
1200	927	-1.2	-73.62	-354.46

**WHAT WE CLAIM AS OUR INVENTION:**

1. A method of oxidizing pyritic ores using a reaction in a reactor vessel, said method comprising the steps of:
  - (a) heating a bed of pyritic ore in the reaction chamber of said reactor vessel using microwave energy to initiate a controlled, sub-autogenous exothermic oxidation reaction within the bed;
  - (b) controlling the inflow of oxygen to the reaction in the reaction chamber; and
  - (c) cooling the temperature of the reaction in said vessel to a temperature within the range of about 300°C to 550°C at which the reaction products are hematite and elemental sulphur.
2. A method according to claim 1 wherein the reactor vessel is a fluidizing bed reactor which uses a fluidizing gas to fluidize the bed of pyritic ore.
3. A method according to claim 2 wherein the cooling step comprises recirculating a portion of the outgoing fluidizing gases from the reaction chamber back into the chamber.
4. A method according to claim 3 wherein the N<sub>2</sub> or another inert gas is introduced into the recirculated fluidizing gas.
5. A method according to claim 3 wherein said recirculated gas is cooled by a heat exchanger.
6. A method according to claim 1 wherein the cooling step comprises reducing the microwave energy that is supplied to the bed.
7. A method of oxidizing pyritic ores using a fluidizing bed reactor,



comprising the steps of:

- (a) heating a bed of pyritic ore with microwave energy to initiate an exothermic oxidation reaction within the bed;
- (b) controlling the inflow of oxygen to the reaction in the reaction chamber; and
- (c) cooling the temperature of the reaction in said bed to a temperature below 550°C at which the reaction products are hematite and elemental sulphur, while continuing to supply said bed with microwave energy to selectively heat the pyrite in the presence of magnetite and hematite.

8. A method for the oxidization of pyritic ores, without the production of SO<sub>2</sub> as a by product, using a fluidized bed reactor powered by microwave energy comprising the steps of:

- (a) isolating the vent gases from the reactor when in operation;
- (b) cooling the said vent gases; and
- (c) re-introducing the vent gases into the fluidization gases in the reactor to maintain the preferred operating temperature in the range 300°C - 550°C.

9. A method according to claim 3 further comprising the step of monitoring the temperature of the outgoing fluidizing gases.

10. A method according to claim 3 further comprising the step of monitoring the sulphur content of the outgoing fluidizing gases.

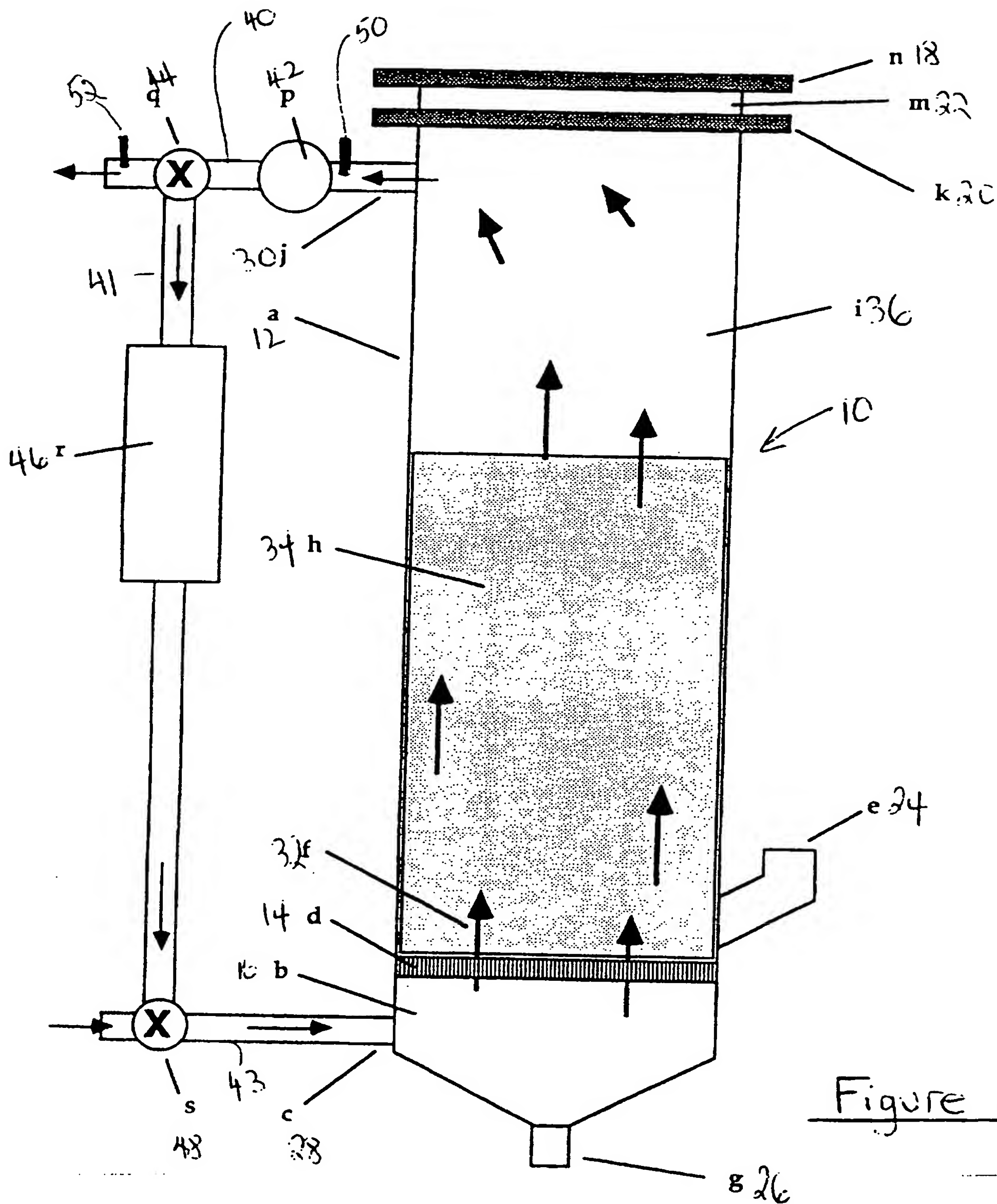


Figure 1

Figure 2

Gibbs Free Energy For  
Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) and Pyrrhotite ( $\text{FeS}$ )

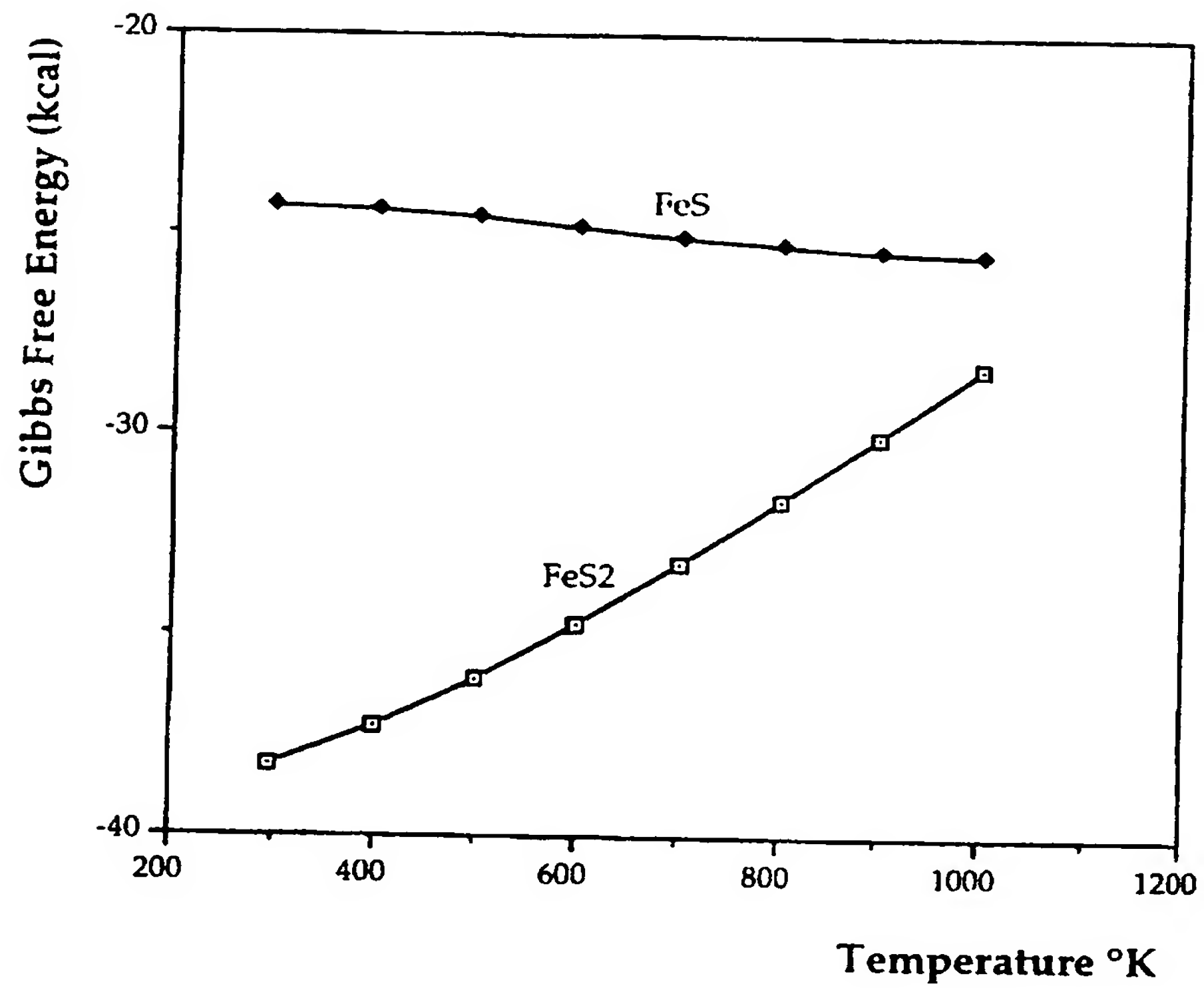


Figure 3  
Gibbs Free Energy  
For The Hematite - Sulphur  
Reaction

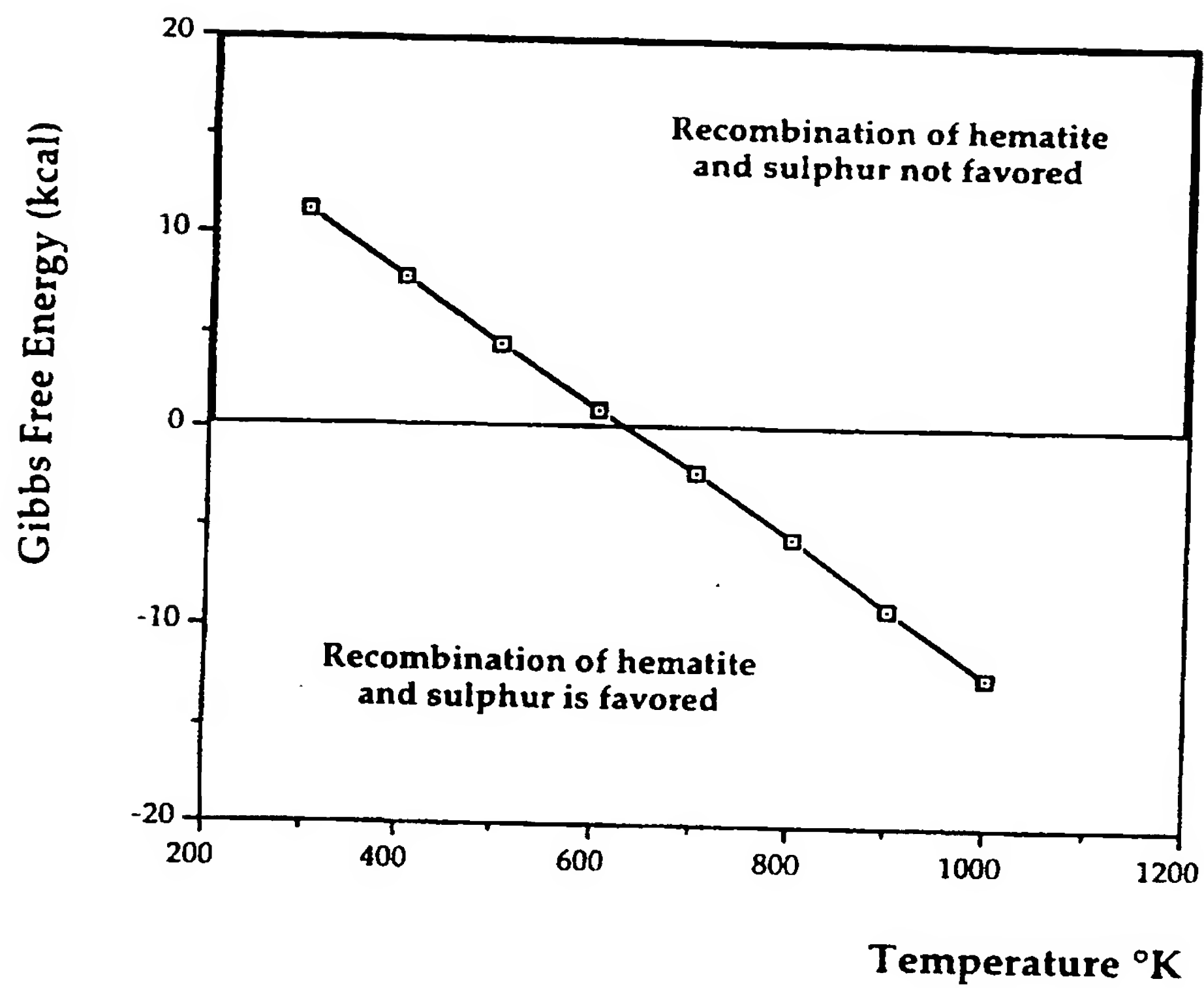
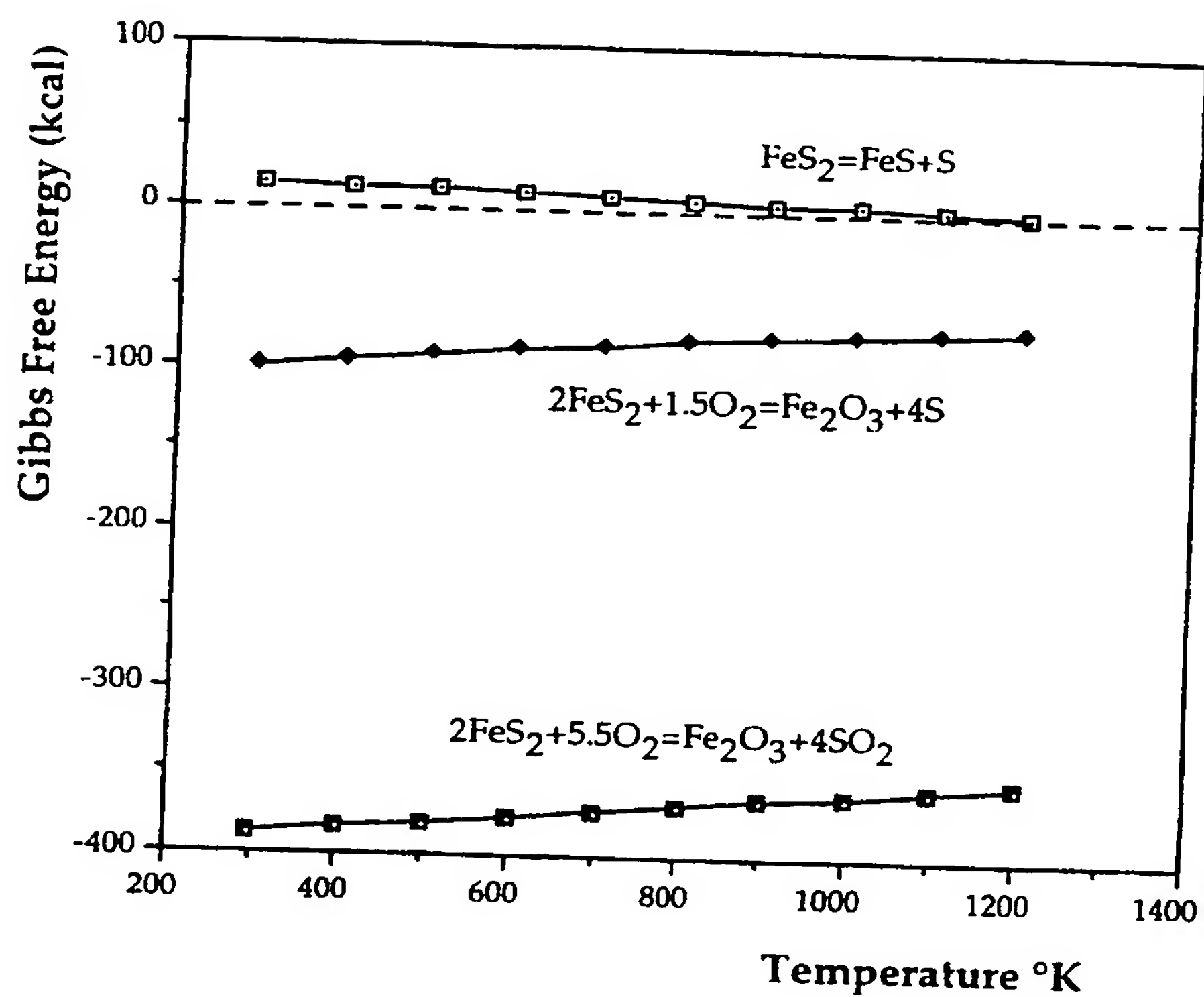


Figure 4

Gibbs Free Energy For  
Pyrite Reactions



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA 97/00561

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C22B1/10 C22B1/02 C22B11/00 C22B15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 204 (C-1189), 11 April 1994 & JP 06 007132 A (OSAKA GAS ENG KK), 18 January 1994, see abstract ---	1,2
A	US 5 123 956 A (FERNANDEZ R. ET AL.) 23 June 1992 see column 4, line 46 - column 6, line 33; figures 2,4 ---	1-3,7,8
A	US 4 678 478 A (KELLAND D.R.) 7 July 1987 see column 4, line 20 - column 5, line 40 ---	1
A	US 4 324 582 A (KRUESI P.R.) 13 April 1982 see column 4; claims 1-6 ---	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 1997

Date of mailing of the international search report

27/11/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bombeke, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

ST/CA 97/00561

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 29 417 C (METALLGESELLSCHAFT AG) 18 August 1994 see claims 1,2 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 112 (P-844), 17 March 1989 & JP 63 289496 A (POWER REACTOR & NUCLEAR FUEL DEV CORP), 25 November 1988, see abstract -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA/00561

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5123956 A	23-06-92	AU 656952 B AU 1482492 A CA 2065837 A EP 0508542 A RU 2079562 C ZA 9202633 A	23-02-95 15-10-92 13-10-92 14-10-92 20-05-97 11-10-93
US 4678478 A	07-07-87	EP 0295345 A	21-12-88
US 4324582 A	13-04-82	CA 1175240 A EP 0041841 A JP 1011696 B JP 1526652 C JP 57067138 A	02-10-84 16-12-81 27-02-89 30-10-89 23-04-82
DE 4329417 C	18-08-94	AU 672715 B AU 7158394 A EP 0641864 A ZA 9406709 A	10-10-96 16-03-95 08-03-95 21-04-95





## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

**(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :**

**C22B 1/10, 1/02, 11/00, 15/00**

A1

**(11) International Publication Number:**

**WO 98/08989**

**(43) International Publication Date:**

5 March 1998 (05.03.98)

**(21) International Application Number:** PCT/CA97/00561

**(22) International Filing Date:** 8 August 1997 (08.08.97)

**(30) Priority Data:**

08/703,703

**27 August 1996 (27.08.96)**

US

08/897,103

18 July 1997 (18.07.97)

US

**(71) Applicant:** EMR MICROWAVE TECHNOLOGY CORPORATION [CA/CA]; Suite 105-106, 64 Alison Boulevard, Fredericton, New Brunswick E3C 1N2 (CA).

**(72) Inventors:** TRANQUILLA, James, M.; 249 Longwood Drive, Fredericton, New Brunswick E3A 5L1 (CA). KRUESI, Paul, R.; 1118 Maple Street, Golden, CO 80401 (US).

(74) Agent: KENT & EDGAR; 70 Gloucester Street, Ottawa,  
Ontario K2P 0A2 (CA).

**(81) Designated States:** AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

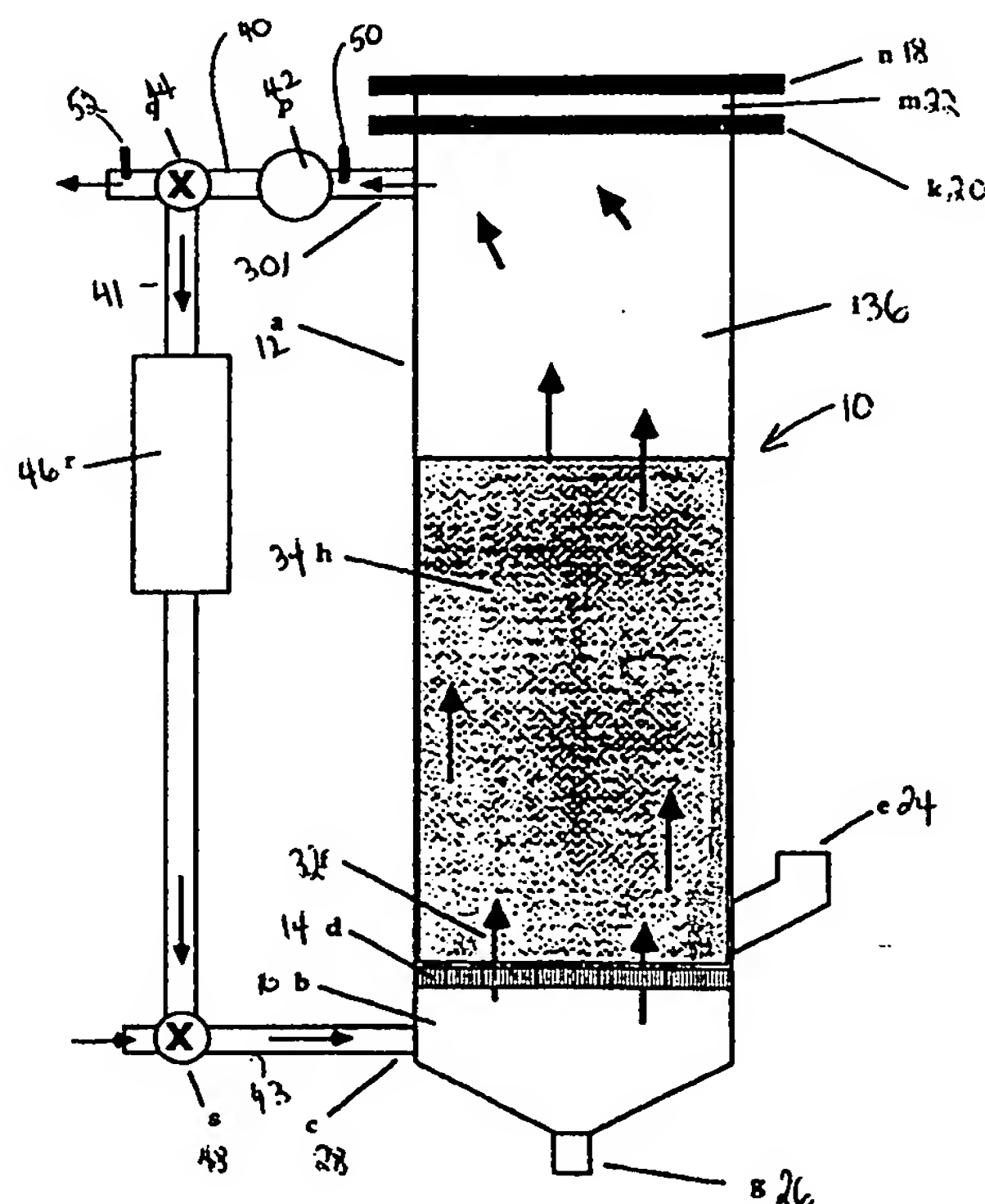
**Published**

**With international search report.**

(54) Title: METHOD FOR MICROWAVE INDUCED OXIDATION OF SULPHIDIC ORE MATERIAL IN FLUIDIZED BED WITHOUT SULPHUR DIOXIDE EMISSIONS

**(57) Abstract**

The present invention relates to a method for processing pyrite minerals, using a microwave energized fluidizing reactor, under temperature conditions that provide reaction products that are relatively free of SO<sub>2</sub> emissions. The controlled temperature conditions at which the reaction products are hematite and elemental sulphur may be achieved by recirculating and cooling a portion of the outgoing fluidizing gas and by adjusting the microwave energy supplied to the fluidized bed.





***FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY***

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece			TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	ML	Mali	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MN	Mongolia	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MR	Mauritania	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MW	Malawi	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	MX	Mexico	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Netherlands	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NO	Norway	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	NZ	New Zealand		
CM	Cameroon			PL	Poland		
CN	China	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Romania		
CZ	Czech Republic	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
DE	Germany	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Denmark	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
EE	Estonia	LR	Liberia	SG	Singapore		

**Förderkennzeichen: 254 117 98**

**Thema: „Verfahrensentwicklung zur mikrowellenunterstützten Herstellung von Solar-Silicium“**

**Antragsteller:** **INVERTec**  
Innovative-Verfahrenstechnik e.V.

**Gesamtkosten:** DM 885.074,-

**Projektleiter:** Prof. Dr. Monika Willert-Porada

**Förderquote:** 100 v.H.

**Anschrift:** Joseph-von-Fraunhofer-Str. 20  
D-44227 Dortmund

**Laufzeit:** 01.04.1998 –  
31.12.2001

**Tel.:** 0231-9700342

**E-Mail:** Gerdes@invertec-ev.de

**Fax:** 0231-9700343

www.invertec-ev.de

## 1. Abstract:

Minimum specific energy consumption is one of the main goals in the development of an industrial technology for the production of Solar-Grade Silicon (abbrev. as SG-Si). Existing technologies for Si-production concentrate on electronic grade Silicon, with the energy input figure being much less important as in case of SG-Si. As part of a larger research activity among different institutes known techniques for Si-production based on Si-deposition from silanes, are analyzed with respect to the potential of energy savings. Therefore each reaction step and process detail is investigated with regard to the efficiency of energy conversion and transport as well as heat deposition, heat recovery and heat loss.

Different energy supplies and deposition methods are compared for each step of the process, involving production of Trichlorosilane starting from Metallurgical Grade Si (abbrev. as MG-Si), conversion of the Chlorosilanes to Silane, deposition of SG-Si from Silane.

In particular the application of resistance heaters, induction heating systems as well as "non conventional" heating systems, e.g., laser, high intensity quartz-halogen lamps or microwaves is considered.

Among these different technologies, the use of microwaves as heating source has become attractive for process steps involving Si-particles, because of the excellent heating behavior of silicon particles at the most common microwave frequencies (2.45 GHz, 915 MHz). In the present report following process steps are addressed:

- I.) Microwave-Plasma activation of MG-silicon for Trichlorosilane production
- II.) Production of silicon seeds from silicon dust by a microwave sintering process
- III.) Evaluation of heating sources for a fluidized Si-bed reactor
- IV.) Development and operation of a laboratory scale microwave-hybrid heated fluidized Si-bed reactor.
- V.) Development of concepts for silicon dust utilization

## 2. FuE-Aufgabe und Zielsetzung:

Die Herstellung von Reinst-Silicium für elektronische Bauteile ist Stand der Technik. Um eine ökonomisch und ökologisch vertretbare Herstellungstechnologie für Si-Anwendungen im Bereich der Photovoltaik zu entwickeln, ist eine weitgehende Optimierung aller Prozeßschritte im Hinblick auf die Verringerung des Energiebedarfs zur Herstellung von SG-Si (Solar-grade Si) erforderlich.

Die Aufgabe von InVerTec im Verbundvorhaben „Solar-Silicium“ besteht darin, Detaillösungen für einen verbesserten Wärmeeintrag in Silicium-Pulverschüttungen in unterschiedlichen Teilprozessen der Herstellungskette von SG-Si zu erarbeiten.

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen liegt im Einsatz von Mikrowellen zur Erwärmung von Si-Wirbelschichten bevorzugt in Kombination mit anderen Energieformen. Ziel dieser experimentellen Arbeiten ist es, das Potential der Mikrowellenstrahlung für die direkte, berührungslose und damit kontaminationsfreie Beheizung von Si-Pulvern zu ermitteln sowie apparative Lösungsansätze für die Implementierung von Mikrowellen in Teilprozesse der SG-Si-Herstellung zu erarbeiten. Ermöglicht wird diese Art der Beheizung durch die sehr effiziente Umwandlung von Mikrowellen der technisch relevanten Frequenzen (915 MHz, 2,45 GHz) durch elektrische und dielektrische Verluste in den Si-Partikeln in Wärme. Im Rahmen der Projektarbeit wurden folgende Einzelaspekte untersucht werden:

### *I.) Mikrowellenunterstützte Aktivierung von MG-Silicium*

Das für die Synthese von Trichlorsilan eingesetzte metallurgische Silicium (MG-Si) muß vor dem Einsatz im Wirbelschichtreaktor aktiviert werden, um höhere und reproduzierbare Umsätze zu Trichlorsilan zu erreichen. Die Reaktion ist vermutlich in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Oberfläche der Si-Pulverpartikel kinetisch gehemmt. Durch eine gezielte Vorbehandlung der Si-Partikel soll reproduzierbar eine Oberflächenbeschaffenheit erreicht werden, die einen schnellen Reaktionsstart gewährleistet und die Reaktionsrate erhöht. Stand der Technik ist die chemische Aktivierung des Si. Als neue, kontaminationsfreie Möglichkeit zur Aktivierung der eingesetzten Si-Partikel wurde die Oberflächenätzung im Mikrowellen-Plasma untersucht.

Der Zusatz von Kupfer ist gemäß dem Stand der Technik ebenfalls eine Methode zur Erhöhung des Umsatzes. Es sollte überprüft werden, ob durch die Verwendung von Cu-Si-Legierungen, in denen das Kupfer fein verteilt ist, eine weitere Erhöhung der Reaktivität erreicht werden kann. Im Rahmen der Projektarbeit wurden entsprechende schnell abgeschreckte Kupfer-Silicium-Legierungen hergestellt.

### *II) Herstellung von wirbelschichtfähigem Silicium*

Sowohl für die Hydrochlorierung, als auch für die Silanpyrolyse wird wirbelschichtfähiges Si-Pulver benötigt. Wirbelschichtfähige Fraktionen werden nach dem Stand der Technik meist durch mechanisches Zerkleinern von grobem Silicium und anschließendes Sieben bzw. Sichten des Siliciums erzeugt. Da diese Verfahren zu einer Verunreinigung des Siliciums führen, ist deren Einsatz zur Herstellung von SG-Keimpartikeln für den letzten Abschnitt des Herstellungsprozesses, die Silanpyrolyse im Wirbelschichtreaktor, nicht optimal. Neben der Zerkleinerung von Silicium besteht grundsätzlich die Möglichkeit Silicium-Stäube aus der Silanpyrolyse zu nutzen, vorausgesetzt es gelingt, diese Stäube kontaminationsfrei zu agglomerieren bzw. zu versintern. Die Versinterung von Stäuben ist auch in den ersten Prozeßschritten interessant, um auf diese Weise Si-Abfallströme aus der Müller-Rochow-Synthese (Filterstäube) einer weiteren Verwendung zuzuführen. Im Rahmen des Projektes wurde überprüft, ob das günstige Mikrowellen-Heizverhalten des Siliciums zum Versintern von Feinstäuben genutzt werden kann.

### **III) Vergleich und Bewertung der möglichen Heizverfahren für einen Silanpyrolyse-Wirbelschichtreaktor**

Ausgehend von einer Energiebilanz des Wirbelschichtreaktors zur Silanpyrolyse sollten die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Beheizung des Reaktors systematisch geprüft und bewertet werden. In der Bewertung der Heizverfahren wurden folgende Parameter analysiert:

- Wirkungsgrad (thermisch, elektrisch)
- Lebensdauer, Wartungsintervalle
- Verfügbarkeit
- Einfluß auf die Prozeßführung (Feinstaubaustrag, Wandablagerungen, Betriebssicherheit, Regelbarkeit)
- Reaktorwerkstoff (Verunreinigungen des Produktes)

### **IV) Aufbau eines Wirbelschichtreaktors mit Mikrowellen-Zusatzheizung**

Die Beheizung einer Si-Wirbelschicht mit Mikrowellen ist aus der Patentliteratur bereits bekannt (US-Pat.5.382.412). Energetisch besonders interessant erscheint die Kombination unterschiedlicher Heizverfahren wie sie z.B. im US-Pat.5.798.137 beschrieben wird. Um eine praktische Bewertung der Möglichkeiten und Grenzen eines mikrowellenbeheizten Wirbelschichtreaktors zu untersuchen, sollte ein Wirbelschichtreaktor aufgebaut werden, der sowohl eine Beheizung des Reaktormantels mittels Widerstandsheizung als auch eine Mikrowellen-Zusatzheizung ermöglicht.

### **V) Werkstoffauswahl und Auslegung der Beheizung für einen Wirbelschichtreaktor im Pilotmaßstab**

Aus den aus Punkt IV) resultierenden Erkenntnissen zur Beheizung von Wirbelschichtreaktoren zur Silanpyrolyse sollte eine Auslegung der Beheizung für den Pilotmaßstab erfolgen. An den Werkstoff für den inneren Bereich des Reaktors werden aufgrund der Reinheitsanforderungen an das Produkt und das erforderliche Temperaturniveau besonders hohe Anforderungen gestellt. Die Auswahl und experimentelle Überprüfung von möglichen Reaktorwerkstoffen stellt daher einen weiteren Schwerpunkt der Reaktorauslegung dar.

### **VI) Untersuchung von Verfahren zur Verwertung von Si-Staub**

Bei der Herstellung von Reinst-Silicium im Wirbelschicht-Verfahren ist der Austrag von Feinstaub aus dem Reaktor unvermeidlich. Dieses Nebenprodukt senkt die Ausbeute an Reinst-Silicium und damit die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses. Der Feinstaub entsteht durch homogene Gasphasenzersetzung der eingesetzten Si-Prekursoren. Nach bisherigen Abschätzungen liegt der Feinstaubanteil am wirtschaftlichsten Betriebspunkt des Wirbelschichtreaktors bei ca. 30 %. Die Rückführung des Si-Feinstaubes in den Prozess ist problematisch, da aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche des Feinstaubes die Handhabung schwierig ist und leicht Verunreinigungen in den Prozess eingeschleppt werden können.

Eine Möglichkeit zur Feinstaubrückführung besteht darin, den Feinstaub aufzuschmelzen. Dadurch wird seine Handhabbarkeit verbessert und er kann als Ausgangsmaterial der Silangewinnung eingesetzt werden. In Untersuchungen von InVerTec konnte gezeigt werden, dass ein Aufschmelzen der Feinstäube z.B. im MW-Feld zwar grundsätzlich möglich, technisch jedoch sehr aufwendig ist.

Im Rahmen der Projektarbeit sollten daher alternative Verwertungsmethoden für die anfallenden Si-Stäube im Bereich der Metallurgie erarbeitet werden.

## **3. Erzielte Ergebnisse**



### 3.1 Mikrowellenunterstützte Aktivierung von MG-Silicium

#### 3.1.1 Plasmaaktivierung

Für die Aktivierungsversuche wurden von der Bayer AG zwei MG-Si-Qualitäten (BBS 1232 und PEM) zur Verfügung gestellt. Die Versuchsanlage zur Plasmaaktivierung ist in Abbildung 1 dargestellt. Zu Beginn der Aktivierung wurde das Silicium ca. 5 min unter Vakuum getrocknet und anschließend der Reaktor mit Argon gespült und bei einem Druck von ca. 10 mbar die MW-Leistung bis zum Erreichen stabiler Plasmabedingungen erhöht. Durch die Rotation des Kolbens wurde sichergestellt, daß alle Si-Partikel dem Plasma ausgesetzt waren.

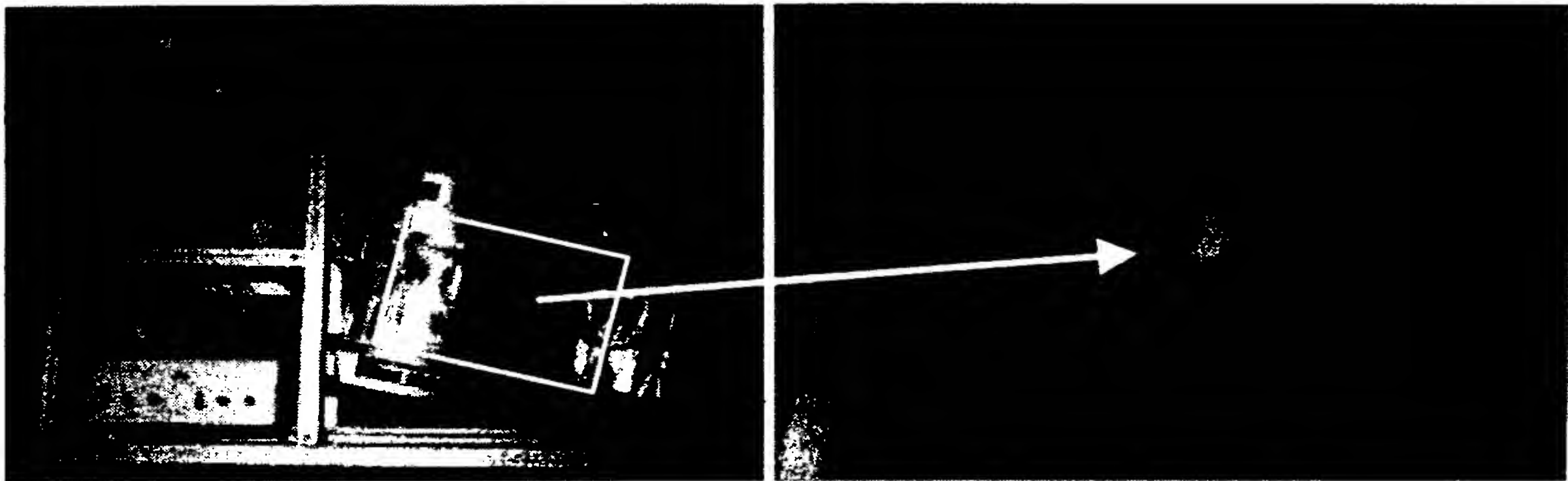


Abbildung 1 Versuchsaufbau zur Plasmaaktivierung von SG-Silicium

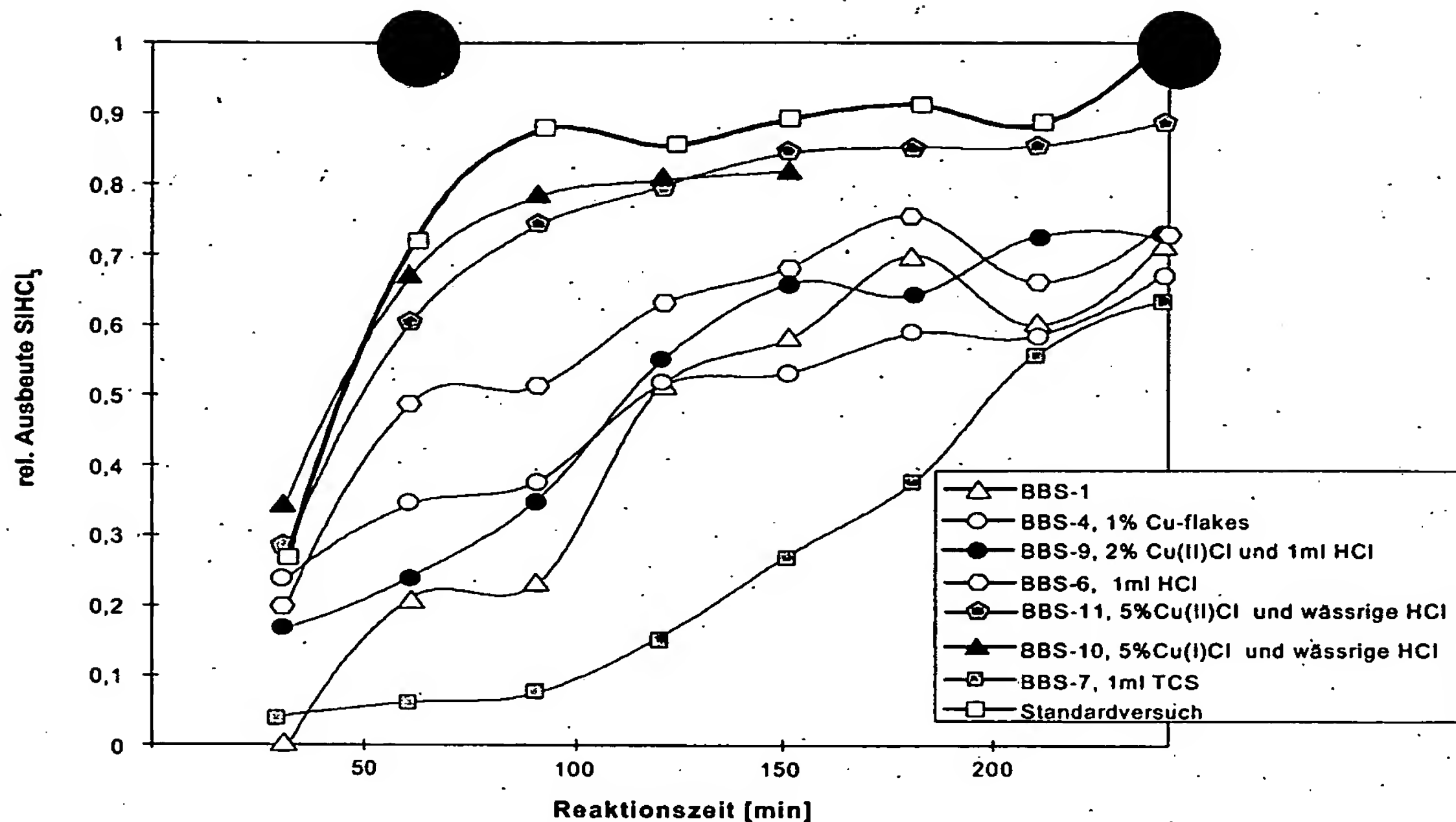
Bei den ersten Versuchen sollte die Aktivierung ausschließlich durch Ätzung der Oberfläche während der Plasmabehandlung erfolgen. In weiteren Versuchen wurde die physikalische Ätzung durch Zusatz geringer Mengen HCl und TCS unterstützt.

In den letzten Versuchsreihen wurde Kupfer auf unterschiedliche Weise zugesetzt. Ziel der Plasmabehandlung war eine möglichst gleichmäßige katalytisch aktive Kupfersilizid-Phase auf der Oberfläche des Siliciums

Um die Plasmabehandlungen bewerten zu können, wurden von der Bayer AG Versuche zur Hydrochlorierung des Siliciums durchgeführt (siehe Abbildung 2).

Es hat sich gezeigt, daß eine Aktivierung des Siliciums ausschließlich durch die Vorbehandlung im Ar-Mikrowellenplasma nicht ausreichend ist, da die Oberflächen nur lokal von den Oxidhäuten befreit wurden. Eine Unterstützung der Plasmabehandlung durch HCl führt bereits zu einer deutlichen Verbesserung der TCS-Ausbeute. Auch durch den Zusatz von Kupferflakes und eine nachfolgende Plasmabehandlung konnte eine hinreichende Aktivierung erreicht werden. Wie bereits die Mikrostruktur des Siliciums zeigt, ist die Aktivierung am effektivsten, wenn der Katalysator durch Kupferchlorid eingebracht wird (siehe Abbildung 2, BBS-10 und BBS-11)..

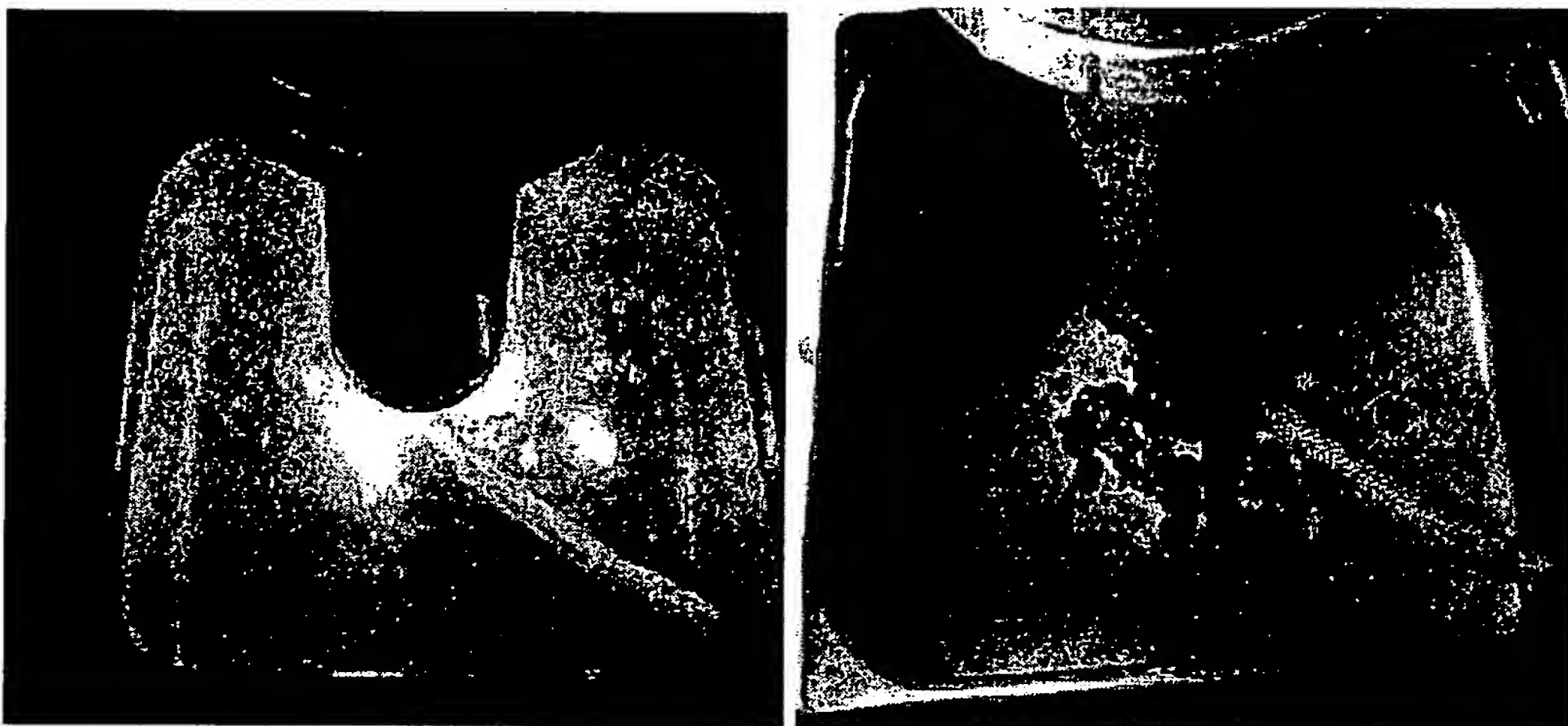




**Abbildung 2** Relative TCS-Ausbeute (bezogen auf den konventionellen Standardversuch) bei der Hydrochlorierung von plasmaaktiviertem Silicium

### 3.1.2 Herstellung von Si-Cu-Legierungen

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass das gemeinsame Aufschmelzen von Silicium mit 1-2% Kupfer bei moderaten Abkühlgeschwindigkeiten (Ofenabkühlung) zu relativ groben Kupferausscheidungen an den Si-Korngrenzen führt. Um eine feine und damit gleichmäßigere Kupferverteilung zu realisieren, wurden eine Anlage aufgebaut, in der das MG-Silicium gemeinsam mit dem Kupfer im MW-Feld (915 MHz) unter Schutzgas aufgeheizt werden konnte und die geschmolzene Legierung direkt in ein Wasserbad gegossen werden kann. Erst durch die so hergestellten Legierungen konnte die gewünschte Cu-Verteilung im Silicium erreicht werden. Abbildung 3 zeigt das schmelzgranulierte Silicium direkt nach dem Austritt aus der Kokille.



**Abbildung 3** Si-Cu-Granulate während und nach dem Ausgießen der Schmelze in Wasser.

### 3.2 Herstellung von wirbelschichtfähigem Silicium

Für die Hydrochlorierung können Si-Qualitäten mit relativ hohem Gehalt an Verunreinigungen eingesetzt werden, denn die SG-Si-Reinheit wird durch die Reinigung der Chlorsilane sichergestellt. Damit könnten nach eventueller Vorreinigung auch Silicium-Feinstäube aus der Müller-Rochow-Synthese als Edukt zum Einsatz kommen, sofern sich die Silicium-Feinstäube durch einen wirtschaftlichen Prozeß zu einer wirbelschichtfähigen Fraktion versintern oder agglomerieren lassen. Hierzu ist ein Heizverfahren erforderlich, das eine Erwärmung der Stäube unabhängig von deren schlechter Wärmeleitfähigkeit ermöglicht und, im Idealfall, auch eine zusätzliche Aktivierung der Sinterung ermöglicht, da die Sinterfähigkeit der Stäube sehr gering ist.

Durch Erwärmung mittels Mikrowellen kann der Wärmeeintrag bis zu einer Schüttdicke, die der Eindringtiefe der MW-Strahlung entspricht, unabhängig von der Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung erfolgen. Dadurch ist eine schnelle Aufheizung und ein effektiver Energieeintrag gewährleistet.

Die Eindringtiefe der Mikrowellen hängt in hohem Maße von der elektrischen Leitfähigkeit des Siliciums und damit von der Dotierung bzw. von den Verunreinigungen ab.

Mit zunehmender Temperatur sinkt zunächst die Leitfähigkeit des Siliciums und die Eindringtiefe steigt entsprechend. Ab ca. 200°C steigt die elektrische Leitfähigkeit des Siliciums, wobei die Eindringtiefe der MW-Strahlung abnimmt. Abbildung 4 zeigt den Verlauf der Mikrowellen-Eindringtiefe bei 915 MHz als Funktion der Temperatur für Si-Qualitäten mit Reinheiten >99%.

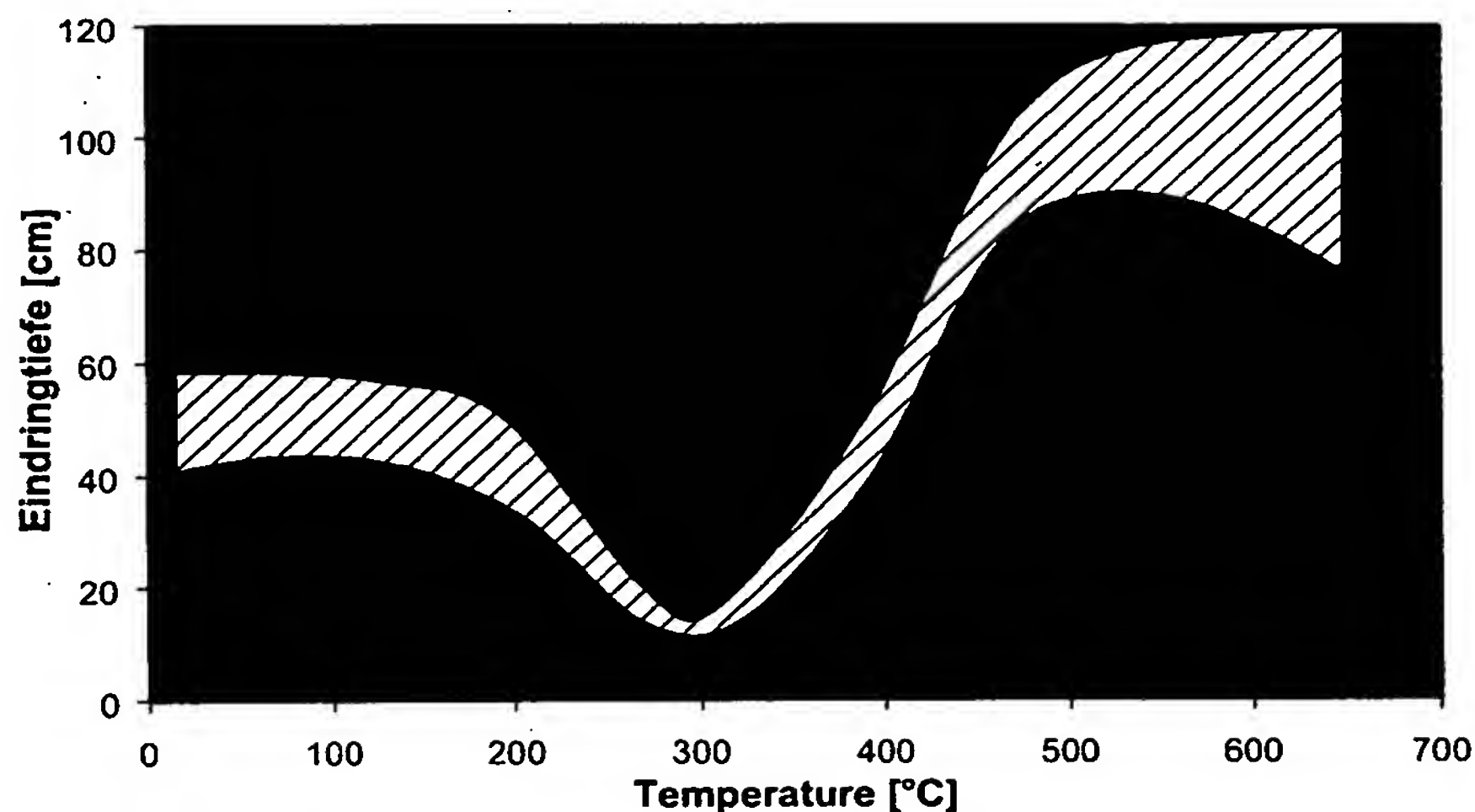
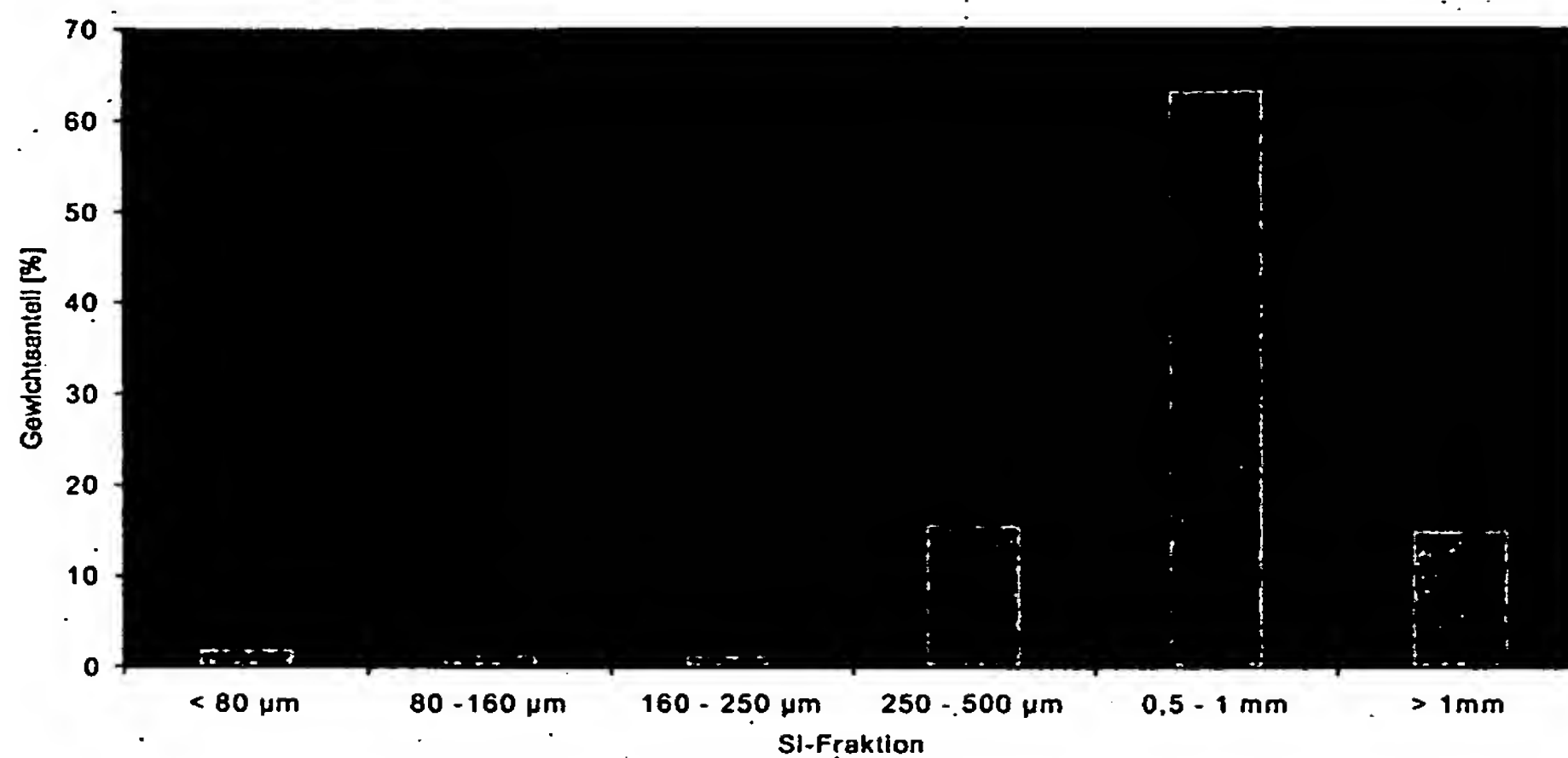


Abbildung 4 Eindringtiefe der MW-Strahlung in Silicium

Für die Sinterungen wurden unterschiedliche z.T. mit Kupfer dotierte MG-Silicium-Qualitäten und SG-Si verwendet. Alle Pulver ließen sich effektiv mit MW-Strahlung der Frequenz 2,45 GHz heizen. Während sich bei relativ reinen Si-Qualitäten auch nach einer Temperaturbehandlung von 30 min bei 1300°C noch kein Sinterkörper gebildet hat, sind Qualitäten mit Fe- und Cu-Verunreinigungen bei diesen Temperaturen bereits ausreichend versintert. Bei SG-Si-Filterstaub zeichnet sich allerdings die Möglichkeit einer Agglomeration bzw. Kornvergrößerung ab, wobei trotz der längeren Haltezeit und höheren Temperatur als bei der Mikrowellenerwärmung von MG-Si der Grad der Kornvergrößerung deutlich geringer und gleichmäßiger ist. Wie in Abbildung 5 gezeigt, kann ausgehend vom SG-Feinstaub ( $< 80 \mu$ )

durch die Wärmebehandlung mittels Mikrowellen eine Si-Kornfraktion hergestellt werden, die zum überwiegenden Teil bereits wirbelschichtfähig ist.



**Abbildung 5** Korngrößenverteilung von Silicium (solar-grade-Filterstaub) nach der MW-Sinterung (1440°C/150 min)

Die Laborversuche haben gezeigt, daß die Herstellung von wirbelschichtfähigem Silicium durch eine Mikrowellen-Wärmebehandlung realisierbar ist. Ob die Verwertung von Feinstäuben im technischen Maßstab sinnvoll ist, hängt von der Wirtschaftlichkeit des Wärmebehandlungsverfahrens ab.

### 3.3 Vergleich und Bewertung der möglichen Heizverfahren für einen Silanpyrolyse-Wirbelschichtreaktor

Die Mikrowellen-Volumenheizung von Si-Pulver in einer Wirbelschicht bietet prinzipiell den Vorteil, dass die Temperatur der Reaktorwand unabhängig vom Energieeintrag in das Silicium geregelt werden kann. Sollte es notwendig sein, die Wandtemperatur in bestimmten Zonen des Reaktors abzusenken, z.B. um die Abscheidung von Si an der Reaktorwand zu verhindern, stellt der Energieeintrag durch Mikrowellenstrahlung eine praktikable Lösung dar.

Ob Mikrowellen ganz oder teilweise zur Beheizung eines Wirbelschichtreaktors eingesetzt werden können, hängt davon ab, ob bezüglich Produktqualität und Energiebedarf gegenüber anderen Heizarten deutliche Vorteile erzielt werden können.

Der tatsächliche Energiebedarf liegt je nach Wirkungsgrad der Heizung, Wärmeverlust über die Reaktorwand, Heizart und Temperaturniveau der Reaktorwand deutlich höher als der theoretische Energiebedarf. Gegenüber einer konventionellen Widerstandsheizung liegt der elektrische Wirkungsgrad einer Mikrowellen-Heizung deutlich niedriger. Der Mikrowelleneinsatz ist daher nur sinnvoll, wenn sich hierdurch erhebliche Vorteile in der Prozeßführung ergeben oder die grundsätzliche Eignung bzw. die Verfügbarkeit anderer Heizquellen geringer ist.

### 3.4 Verfahrensvorschlag zur zweistufigen Herstellung von polykristallinem Reinst-Silicium

Die bekannten Konzepte für eine Siliciumproduktion im Wirbelschichtreaktor weisen alle verfahrensinhärente Probleme bei der Prozeßführung auf, die die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens stark beeinträchtigen:

#### 1. Wandablagerungen

Durch den CVD-Prozeß und durch Feinstaubablagerungen kommt es zum Zuwachsen des Reaktors wodurch der kontinuierliche Dauerbetrieb erheblich eingeschränkt wird. Durch eine Volumenheizung der Wirbelschicht z.B. mit Mikrowellen kann zwar die Temperatur der Reaktorwand deutlich gesenkt und damit die Abscheiderate reduziert werden, jedoch steigt der Energiebedarf durch die zusätzliche Wärmeabfuhr über den Reaktormantel.

#### 2. Feinstaubbildung

Bei der Verwendung von Silan als Si-Quellgas ist die Feinstaubbildung bei höheren Silankonzentrationen nicht zu vermeiden. Eine Verdünnung des Feedstromes mit Wasserstoff ist jedoch nur bis zu einem gewissen Grad wirtschaftlich sinnvoll, so daß bei üblichen Prozeßbedingungen von einem Feinstaubanteil von 10 – 40 % ausgegangen werden kann. Der ausgetragene Feinstaub ist nur mit erheblichen Aufwand zu verwertbar.

#### 3. Energieaufwand zur Aufheizung des Wasserstoffs

Um einen ausreichenden Fluidisierungsgrad der Wirbelschicht von ca. 3 umf zu realisieren, sind bei einer Silankonzentration von 10-20% entsprechend große Mengen Wasserstoff erforderlich, die relativ kalt in den Reaktor eingespeist werden und den Reaktor bei Pyrolysetemperatur (ca. 650°C bei Silan und ca. 950°C bei Trichlorsilan als Quellgas) verlassen. Fast 2/3 der erforderlichen Heizleistung wird zur Erwärmung dieses Inertgastromes benötigt.

#### 4. Werkstoffauswahl

Aufgrund der Kombination der thermischen, mechanischen, und abrasiven Belastung mit den Reinheitsanforderungen an das Produkt ist eine zufriedenstellende Werkstoffauswahl zur Zeit für einen Wirbelschichtreaktor im Produktionsmaßstab nur bedingt möglich möglich.

Nach dem von InVerTec vorgeschlagenen Verfahren erfolgt die Zersetzung des Siliciumquellgases zyklisch in einem teilfluidisierten Silicium-Bett (siehe Abbildung 6). Das Bett aus Siliciumgranulat (10) zeichnet sich gegenüber bekannten Verfahren durch ein relativ niedriges Höhe/Durchmesser-Verhältnis von vorzugsweise 2 – 4 aus. Der Durchmesser d der Begasungszone (4) ist vorzugsweise kleiner als der halbe Reaktordurchmesser, so daß eine Fluidisierung primär auf das Zentrum der Wirbelschicht begrenzt ist.

Die Betriebszustände wechseln zyklisch zwischen einer Fluidisierungs- und einer Abscheidephase (CVD-Phase). Während der CVD-Phase liegt die Gasgeschwindigkeit des in den Reaktor eintretenden Gemisches aus Inertgas und Siliciumquellgas zwischen 0,5 umf und 1,4 umf, wobei umf die minimal zur Fluidisierung des Bettes erforderliche Gasgeschwindigkeit darstellt.

Da die Gasgeschwindigkeit auf weniger als 1/3 einer üblichen Wirbelschicht reduziert ist, ist die Verweilzeit im Reaktor entsprechend höher.

Bei Verwendung von Silan als Quellgas sollte die Eintrittstemperatur in die nicht bzw. nur wenig fluidisierte Wirbelschicht nicht über 250°C liegen. Während des CVD-Prozesses kühlt sich der untere Teil des Reaktors im Zentrum ab, da der Wärmeeintrag durch die Si-Schüttung im nicht fluidisierten Zustand stark eingeschränkt ist. Mit zunehmender Abkühlung im unteren Teil der Si-Schüttung verlagert sich der CVD-Prozeß in den oberen Bereich der Schüttung, da im unteren Teil die Zersetzungsrate mit der Temperatur sinkt.

Da sich die Si-Partikel nicht oder nur wenig relativ zueinander bewegen, neigen die Partikel nach einer längeren CVD-Phase zum Verkleben. Es ist daher erforderlich den CVD-Prozeß zyklisch zu unterbrechen und das Si-Bett kurzzeitig mit Inertgas, vorzugsweise Wasserstoff zu fluidisieren.

Durch das Fluidisieren werden die während der CVD-Phase entstandenen Temperaturgradienten zum Teil ausgeglichen. An die Fluidisierungsphase schließt sich die



nächste CVD-Phase an. Der Zyklusdauer liegt je nach Quellgas und Quellkonzentration im Bereich von 1 – 20 min. Der Durchmesser des Siliciumgranulats im stationären sollte Zustand mindestens 3 Größenordnungen größer sein als der bei der homogenen Zersetzung entstehende Feinstaub. Durch die Verwendung eines groben Granulats mit einer Größe von 1 bis 5 mm kann die Triebkraft zum Versintern der Partikel während der nicht fluidisierten Phase erheblich gesenkt werden. Hälse, die sich durch Verkleben mit Feinstaub zwischen groben Granulatkörnern gebildet haben, werden durch den Impuls beim Fluidisieren des groben Granulats wieder zerstört.

Als Siliciumquellgas wird vorzugsweise Silan verwendet werden, da die Zersetzung bereits bei relativ niedrigen Temperaturen beginnt und damit die Temperaturen im Silicium-Bett auf 400 – 650°C beschränkt werden kann.

Der Wärmeeintrag in die Schüttung erfolgt zu einem Teil durch die Reaktorwand zum anderen Teil durch eine Volumenheizung. Die Wandbeheizung (3) kann durch eine Widerstandsheizung und die Volumenheizung durch Mikrowellen im oberen Bereich der Schüttung erfolgen. Eine Wandbeheizung ist allein nicht ausreichend, da durch die fehlende Fluidisierung der Wärmeeintrag durch die Schüttung zu gering ist. Ein Teil der Wärme wird daher im oberen Bereich der Schüttung mit Mikrowellen der Frequenz 915 MHz eingekoppelt (1). Die Einkopplung erfolgt durch einen oder mehrere Hohlleiter, die mit einem mikrowellendurchlässigen Fenster versehen sind. Da die Eindringtiefe der MW-Strahlung bei Prozeßtemperatur bei dieser Frequenz begrenzt ist, wird nur der obere Bereich der Schüttung mit Mikrowellen direkt beheizt.

Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten die homogene Zersetzung und damit die unerwünschte Bildung von Feinstaub zu Gunsten einer heterogenen Abscheidung auf den schon vorhandenen Siliciumoberflächen zu unterdrücken. Durch eine Reduzierung der  $\text{SiH}_4$ -Konzentration kann die Selektivität zugunsten der CVD-Abscheidung verbessert werden, jedoch erhöht sich der spezifische Energiebedarf.

Durch eine Reduzierung der Betttemperatur kann die homogene Zersetzung ebenfalls unterdrückt werden, wobei die Umsatzrate reduziert wird und sich damit die notwendige Verweilzeit bis zur vollständigen Pyrolyse erhöht.

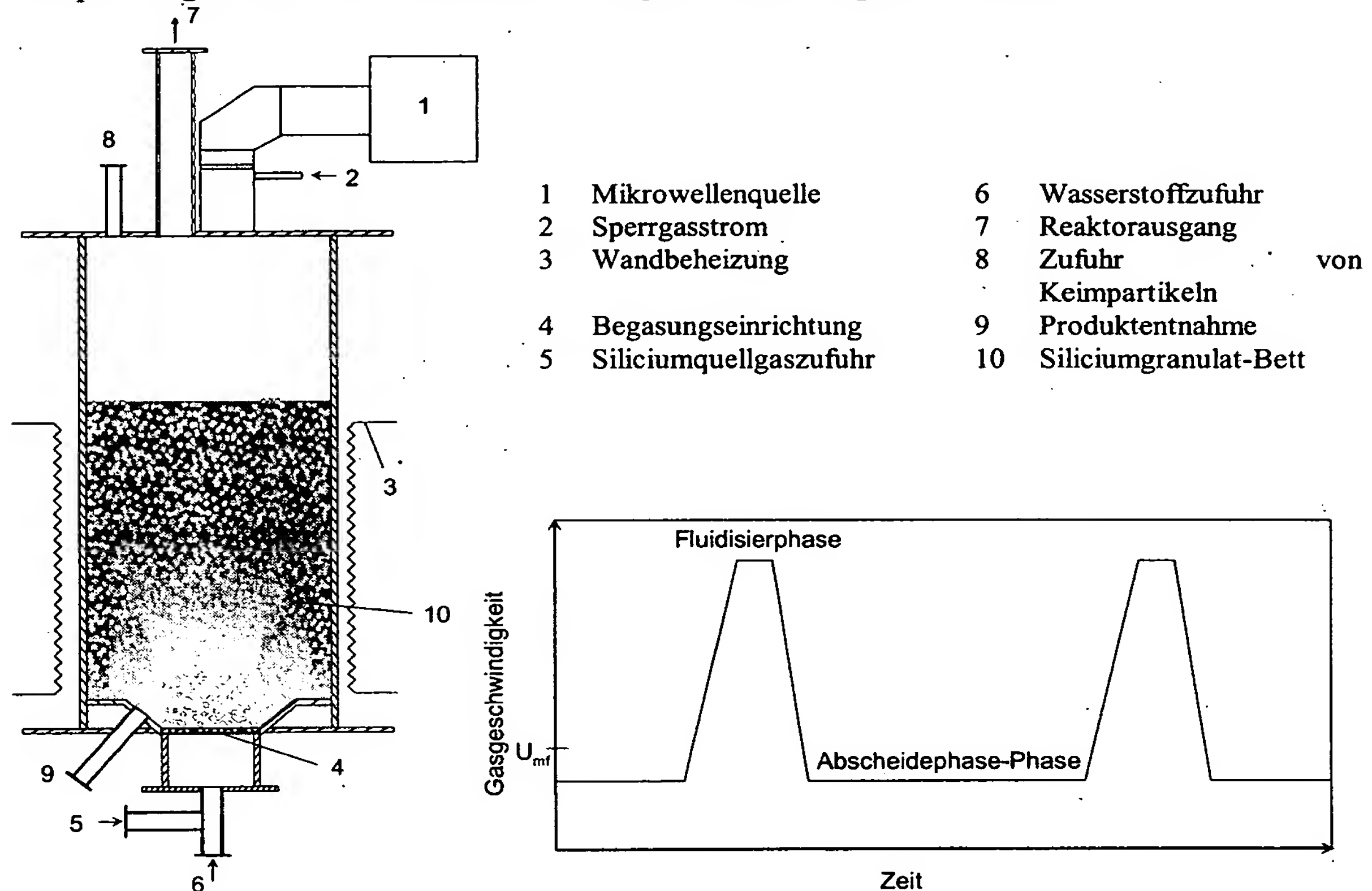
Während das Temperaturprofil im herkömmlichen Wirbelschichtreaktor über die Betthöhe nahezu konstant ist, erfolgt sie Silanpyrolyse bei dem vorgeschlagenen Reaktorkonzept im ausgeprägten Temperaturgradienten.

Bei den Wirbelschichtverfahren gemäß dem Stand der Technik ist die Zersetzungsrate im untersten Bereich des Reaktors am höchsten, da das Silan-Wasserstoffgemisch durch den guten Wärmeübergang in der Wirbelschicht bereits nach kürzester Zeit die Temperatur des Si-Granulats (ca. 650°C) erreicht. Da die Silankonzentration direkt nach dem Gasverteiler jedoch am höchsten ist, entsteht ein erheblicher Feinstaubanteil. Dieser Feinstaub ist aufgrund seiner geringen Korngröße sehr sinteraktiv und neigt zum Verkleben mit den größeren Granulartpartiken. Die hohen Fluidisierungsgeschwindigkeiten führen darüber hinaus zur Bildung großer Blasen, die im oberen Bereich der Wirbelschicht den Durchmesser des Reaktors erreichen (stoßende Wirbelschicht). Aufgrund des eingeschränkten Gasaustausches zwischen der Emulsionsphase und den Basen zersetzt sich das Silan in den Blasen ebenfalls vorzugsweise homogenen.

Durch die Pyrolyse im Temperaturgradienten entsprechend wird im unteren Bereich des Reaktors das Gemisch mit der höchsten Silankonzentration bei niedriger Betttemperatur pyrolysiert. Die Grautöne in Fig. 3 veranschaulichen qualitativ den Temperaturverlauf im Reaktor während der CVD-Phase, wobei die helleren Töne eine niedrigere Temperatur symbolisieren. Durch die zunehmende Zersetzung des Silans über die Betthöhe reduziert sich entsprechend die  $\text{SiH}_4$ -Konzentration, so daß trotz der nach oben ansteigenden Temperatur der Staubanteil nicht ansteigt.

Eine Silan-Pyrolyse im ausgeprägten Temperaturgradienten ist bereits von Iya vorgeschlagen

worden. Im Verfahrensvorschlag von Iya wird ebenfalls der Anteil der erforderlichen Heizleistung im oberen Bereich des Si-Bettes z.B. durch eingebaute Heizelemente eingespeist, während der Boden und der untere Teil des Reaktors aktiv unterhalb der Zersetzungstemperatur gekühlt wird. Durch diese Kombination von Heizung und Kühlung mit dem resultierenden axialen und radialen Temperaturprofil soll ebenfalls die Staubbildung und Ablagerungen an der Reaktorwand vermieden werden. Da der Temperaturgradient jedoch in der Wirbelschicht aufrecht erhalten werden soll, sind sehr hohe Heiz- und Kühlleistungen erforderlich, die die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens einschränken. Erst durch die Unterbrechung der Fluidisierung während der CVD-Phase und dem dadurch stark reduzierten Wärmeaustausch kann bei dem vorgeschlagenen Verfahren der Temperaturgradient ohne zusätzlichen Energieaufwand eingestellt werden.



**Abbildung 6** Anlagenkonzeption zur Silanpyrolyse im zyklisch teilfluidisierten Wirbelschichtreaktor

Eine Feinstaubbildung kann jedoch auch bei der vorgeschlagenen Prozeßführung nicht vollständig vermieden werden. Da der Reaktor während der CVD-Phase nicht fluidisiert ist, und die Gasgeschwindigkeit gering ist, hat das Si-Bett jedoch eine ausgeprägte Filterwirkung für den Feinstaub. Der Austrag von Feinstaub ist damit erheblich eingeschränkt.

Ein weiterer Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens gegenüber den bekannten Wirbelschichtprozessen besteht darin, daß weder Feinstaub noch Silan im Bereich des Bettes an die Reaktorwand gelangt. Nur hierdurch kann gewährleistet werden, daß ein Zuwachsen des Reaktors im Laufe des Prozesses sicher vermieden wird. Die äußeren Bereiche des Si-Bettes haben damit während der CVD-Phase vorrangig die Aufgabe die Wand vor Ablagerungen zu schützen.

Da die Reaktorwände nicht wie bei den bekannten Wirbelschichtprozessen abrasiv belastet sind, wird auch die Werkstoffauswahl deutlich vereinfacht. Vorgeschlagen wird den Reaktormantel aus Graphit-Segmenten zu fertigen, die im eingebauten Zustand siliziert

werden, um einen C-Eintritt das Produkt zu vermeiden.

Da die im Kreislauf gefahrende Wasserstoffmenge reduziert wird, erniedrigt sich entsprechend die erforderliche Heizleistung für den Reaktor. Auch die Kühlleistung für den Reaktorboden kann reduziert werden, da der Wärmeübergang der Schüttung wesentlich schlechter ist als vom fluidisierten Bett.

Keimpartikel werden dem Bett kontinuierlich im oberen Bereich des Reaktors(8) zugesetzt, und Produkt-Granulat wird dem Prozeß jeweils während der Fluidisierungsphase aus dem unteren Bereich des Reaktors (9) entnommen.

### 3.5. Entwicklung und Bau eines MW-beheizten Wirbelschichtreaktors

#### 3.5.1 Konzeption und Bau der Laboranlage

Um den Eintrag (sog. Einkopplung) von Mikrowellenstrahlung hoher Leistungsdichte in einen Wirbelschichtreaktor zu optimieren, sind experimentelle Untersuchungen erforderlich, da einerseits Stoffdaten zum Si-Erwärmungsverhalten unter Mikrowellenstrahlung fehlen und zudem bestehende Simulationsverfahren noch ungeeignet sind, eine Wirbelschicht, quantitativ zu erfassen. Daher wurde ein Wirbelschichtreaktor mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Länge von 1000 mm aufgebaut (siehe Abbildung 7). Die Wirbelschicht kann mit 4 x 2 kW Mikrowellenleistung direkt und/oder mit einer 6 kW Widerstandsheizung indirekt durch die Reaktorwand beheizt werden.

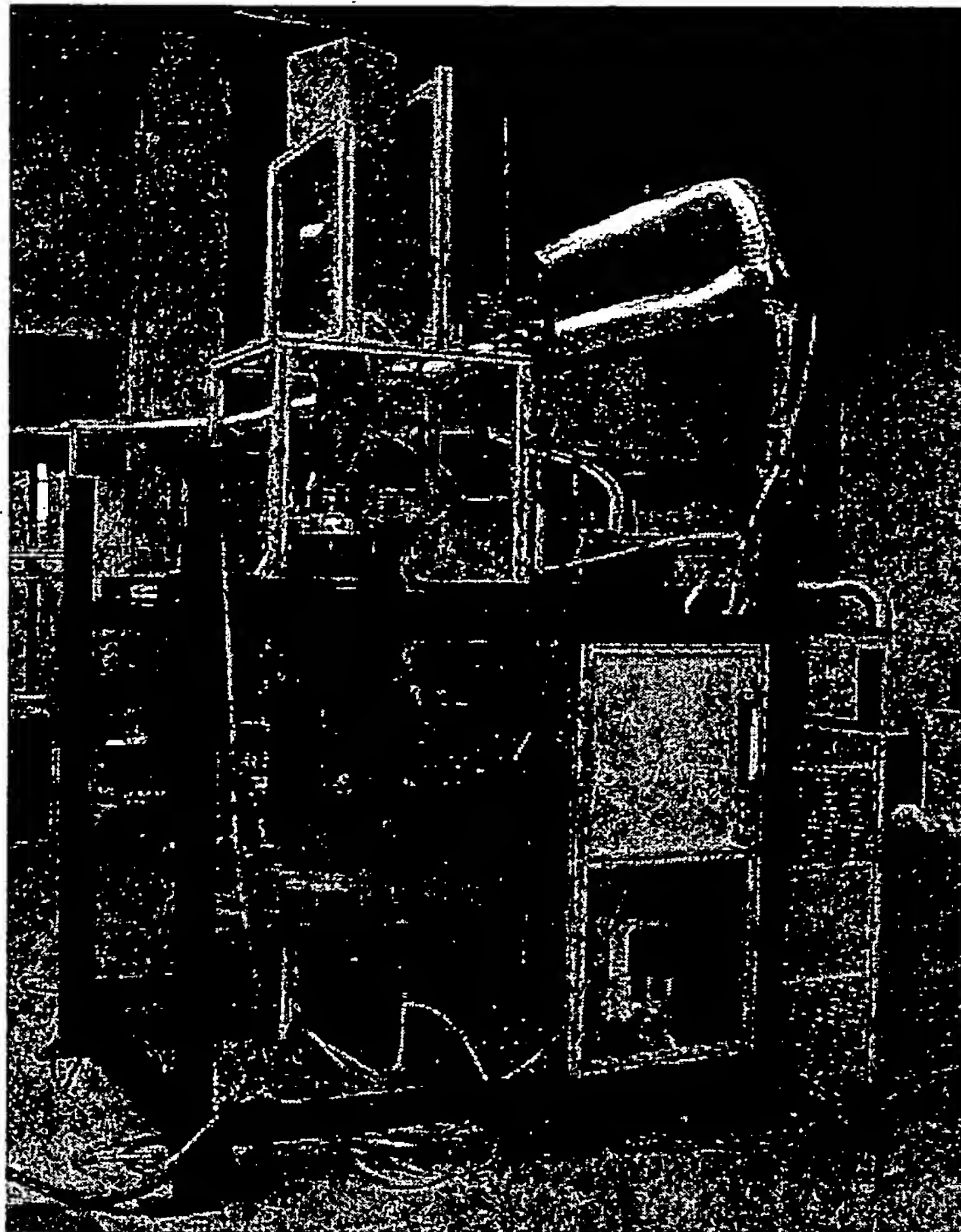


Abbildung 7

Labor-Wirbelschichtreaktor mit 4 x 2 kW MW-Leistung und 6 kW-Widerstandsheizung.

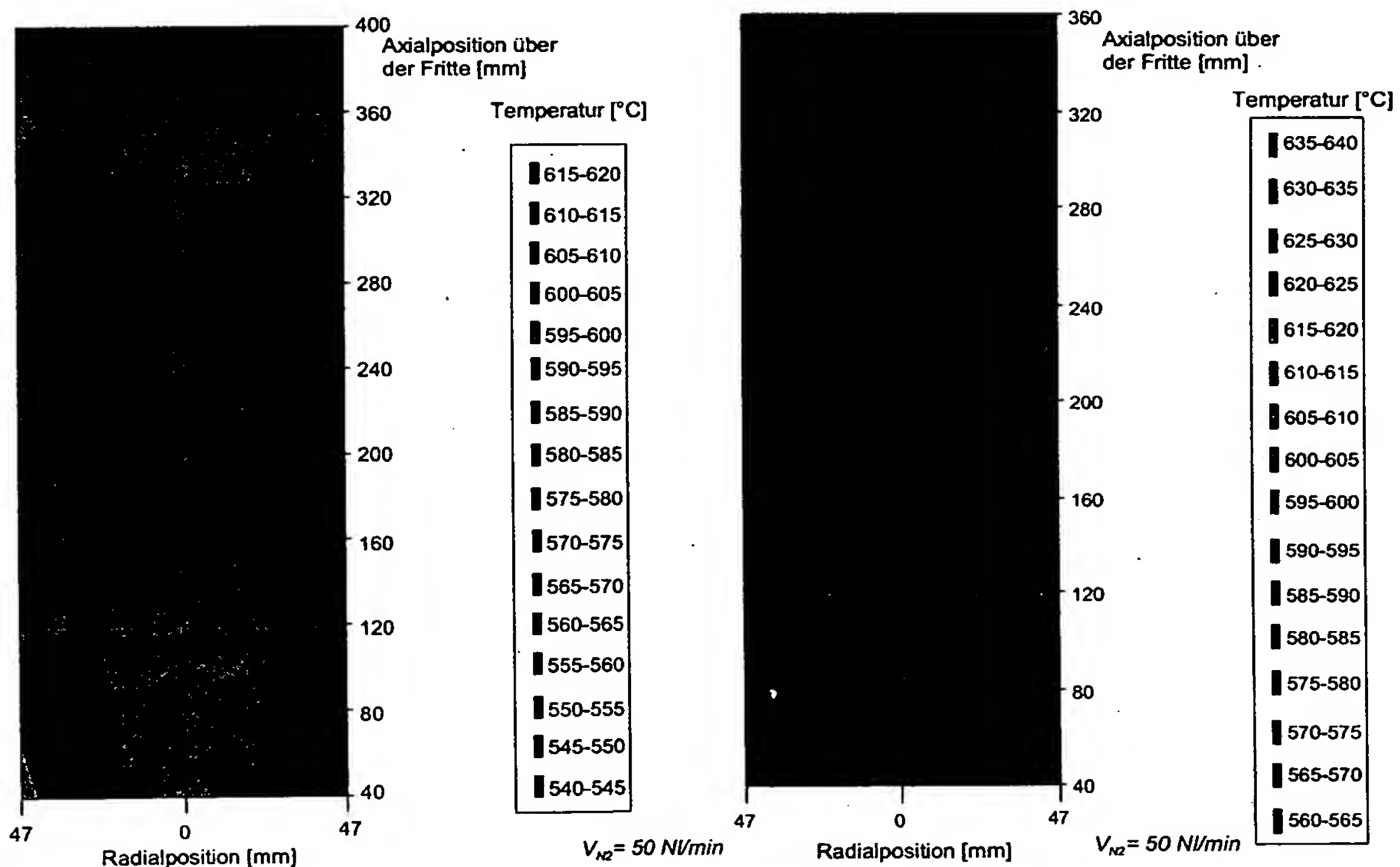


### 3.5.2 Betrieb des MW-beheizten Wirbelschichtreaktors

Um das Potential einer direkten MW-geheizten Wirbelschicht mit der Beheizung der Wirbelschicht durch die Reaktorwand vergleichen zu können, wurden die resultierenden Temperaturprofile beider Beheizungsarten in dem in Abbildung 7 gezeigten Reaktor untersucht. Exemplarisch ist in Abbildung 8 für eine Si-Wirbelschicht mit einer mittleren Korngröße von  $375\mu\text{m}$ , die mit der Gasgeschwindigkeit von  $1,7u_{mf}$  fluidisiert wurde, das Temperaturprofil in Falschfarben dargestellt.

Erwartungsgemäß hat sich gezeigt, dass im wandbeheizten Si-Bett bereits bei moderaten Fluidierungsgeschwindigkeiten ( $50\text{ NI/min}$ ,  $1,7u_{mf}$ ,  $\text{N}_2$ ) nur geringe Temperaturgradienten auftreten. Erst oberhalb der beheizten Zone im Bereich sehr niedriger Feststoffkonzentration sinkt die Temperatur deutlich ab (siehe Abbildung 1, links). Aufgrund der Feldverteilung im Reaktor wird bei der MW-Heizung bevorzugt der obere Teil des Si-Bettes geheizt. Als Folge der Volumenheizung werden die höchsten Temperaturen im Zentrum des Si-Bettes gemessen. Der untere Teil des Bettes ist aufgrund des bei RT in den Reaktor einströmenden Fluidisiergases bis zu  $80\text{ K}$  kälter als des Zentrum der Wirbelschicht.

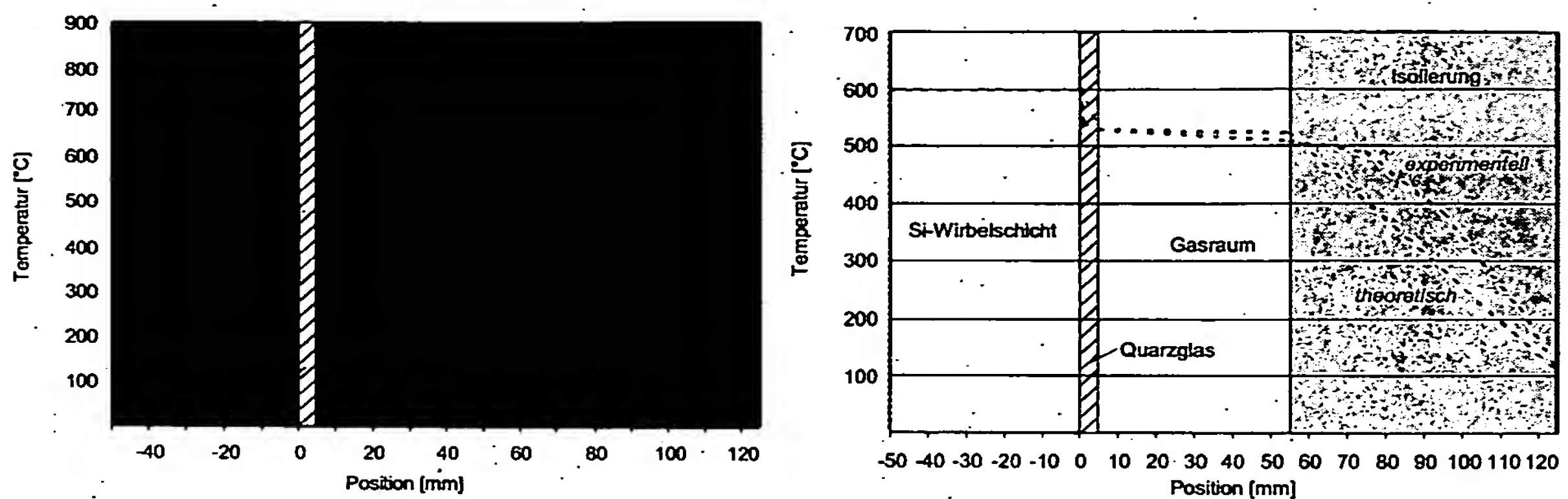
Inwieweit diese deutlich niedrigere Temperatur der Reaktorwand die Zersetzung von Silan an der Reaktorwand einschränkt kann zur Zeit noch nicht quantitativ beurteilt werden.



**Abbildung 8** Falschfarbendarstellung der Temperaturprofile in einer wandbeheizten (links) und einer MW-beheizten Si-Wirbelschicht (rechts).

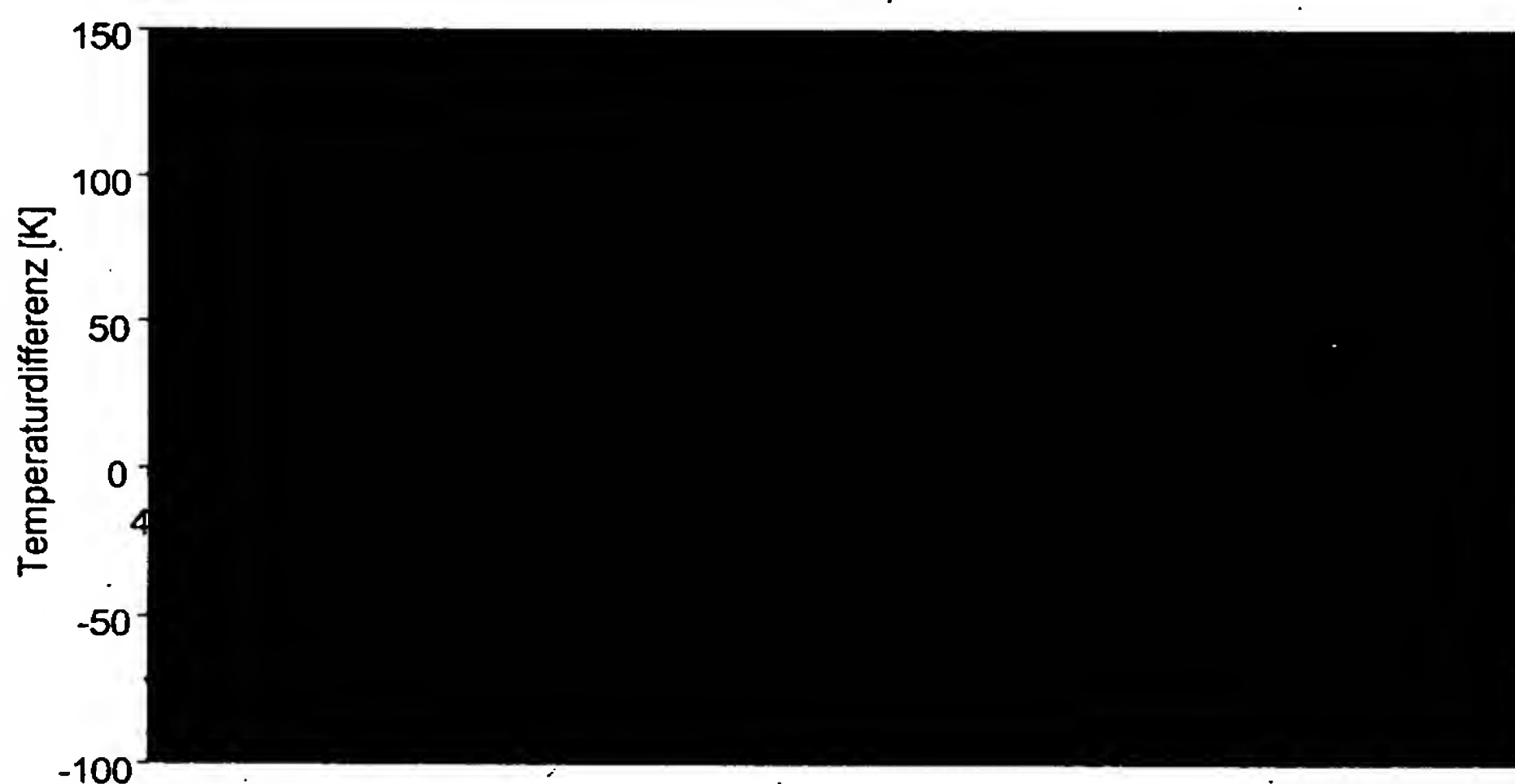
Abbildung 9, links zeigt das radiale Temperaturprofil des konventionell beheizten Wirbelschichtreaktors. Um in der Si-Wirbelschicht eine Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  zu erreichen, muss der Heizmantel auf  $830^\circ\text{C}$  geheizt werden. Beim MW-geheizten Bett bildet die Schüttung den heißesten Bereich (siehe Abbildung 9, rechts). Da sowohl bei der konventionellen Heizung als auch bei der MW-Heizung dieselbe thermische Isolierung eingesetzt wurde und auch das

Temperaturniveau im Bett gleichbar ist, sind auch die Wärmeverluste beider Heizverfahren vergleichbar.



**Abbildung 9** Radiales Temperaturprofil des konventionell beheizten Wirbelschichtreaktors (links) und MW-beheizten Reaktors (rechts)

Für den CVD Prozess ist die Temperatur des Inliners von besonderem Interesse, da diese den Grad der Wandablagerungen beeinflusst. Abbildung 10 zeigt die Differenz zwischen Inliner- und Betttemperatur über die Betthöhe. Bei der Wandbeheizung ist das Bett ca. 60K kälter als der Inliner. Bei der MW-Beheizung ist Betttemperatur ca. 110K höher als die des Inliners.



**Abbildung 10** Vergleich der Temperaturdifferenz zwischen Inliner und Si-Bett bei MW- und konventioneller Beheizung

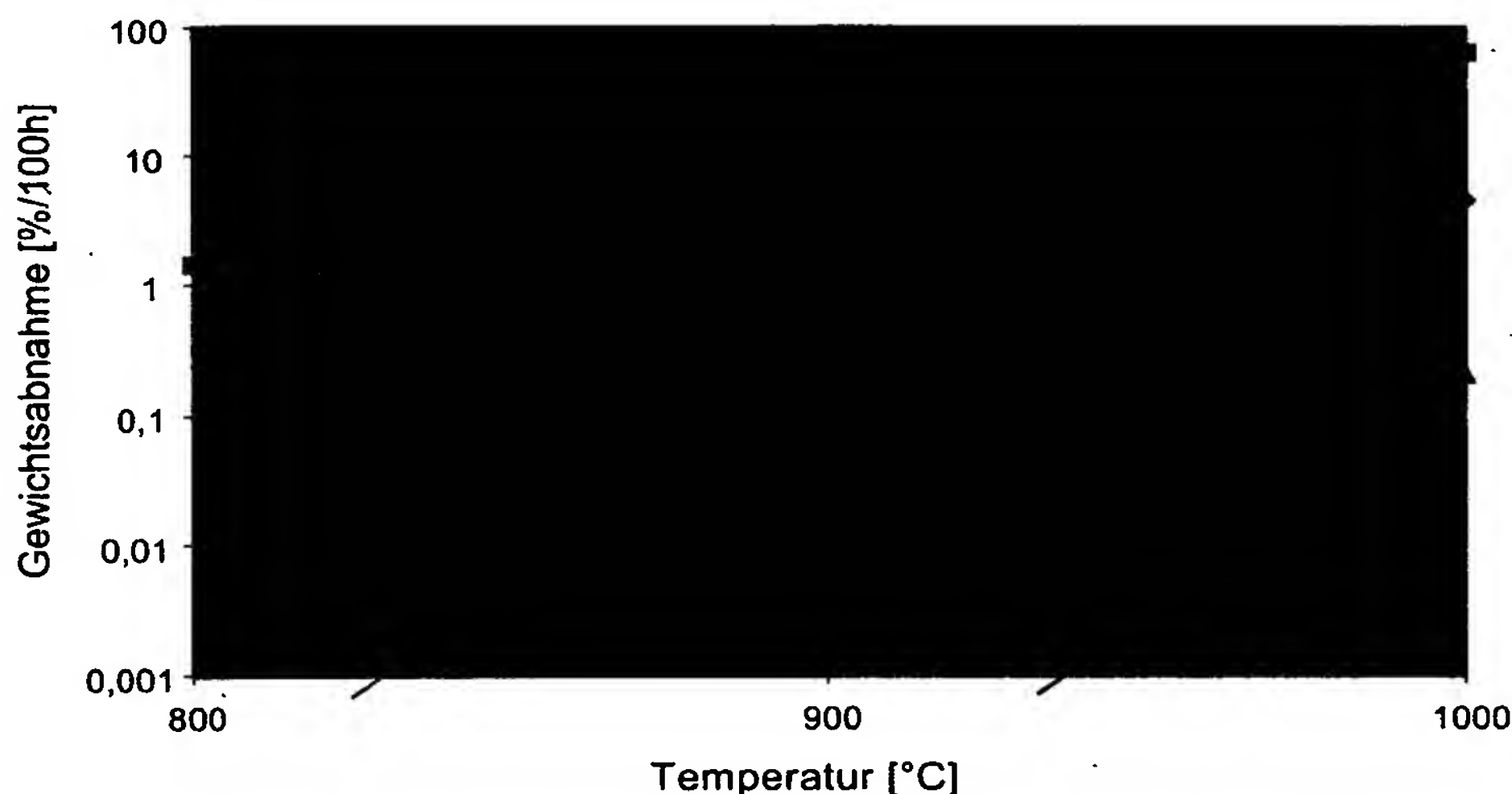
Gegenüber einer konventionellen Wandbeheizung kann die Inlinertemperatur bei der MW-Heizung bei identischer thermischer Isolierung (70 mm Faserisolierung mit  $\lambda = 0,15 \text{ W/mK}$ ) um 150K gesenkt werden. Eine solche Reduzierung der Inlinertemperatur sollte die Si-Abscheidung auf dem Inliner bei dem CVD-Prozess deutlich reduzieren.

Inwieweit auch höhere MW-Leistungen durch den R26-Hohlleiter eingespeist werden können kann z.Zt. aufgrund der begrenzten Magnetron-Leistung nicht beurteilt werden. Bei Verwendung eines WR975-Hohlleiters (915 MHz) könnte jedoch aufgrund des größeren Querschnittes mindestens die 8-fache Leistung eingespeist werden, wobei der benötigte Sperrgasstrom entsprechend ansteigt.

### 3.6 Werkstoffauswahl für den Wirbelschichtreaktor im Pilotmaßstab

Bei der Materialauswahl für die im Inneren des Reaktors verwendeten Bauteile muß sichergestellt werden, daß sie eine ausreichende Beständigkeit gegen Abrasion und gegebenenfalls gegen Methanisierung durch das Fluidisierungsgas Wasserstoff aufweisen. Die Materialien des Reaktormantels und der inneren thermischen Isolierung müssen, sofern sie kohlenstoffhaltig sind, beständig gegen Methanisierung sein, da Materialverluste nicht nur die mechanische Festigkeit und die thermisch Isolierwirkung verringern sondern vor allem das Produkt verunreinigen können. Zur Anfälligkeit unterschiedlicher Kohlenstoffmaterialien gegen Methanisierung liegen teils widersprüchliche Aussagen vor, so daß hier experimenteller Klärungsbedarf bestand. Abbildung 11 zeigt exemplarisch das Methanisierungsverhalten von Kohlewerkstoffen.

Der Einsatz von Kohlefilz zur thermischen Isolierung ist nicht geeignet, da bereits bei 800°C ein Gewichtsverlust von mehr als 1%/100h gemessen wird. Ein Feinkorngraphit ist als Reaktorwerkstoff bedingt geeignet, sofern die Manteltemperatur auf unter 800°C begrenzt werden kann. Die höchste Beständigkeit gegen eine Methanisierung des Reaktorwerkstoffs im Betrieb bieten C-SiC-Verbundwerkstoffe.



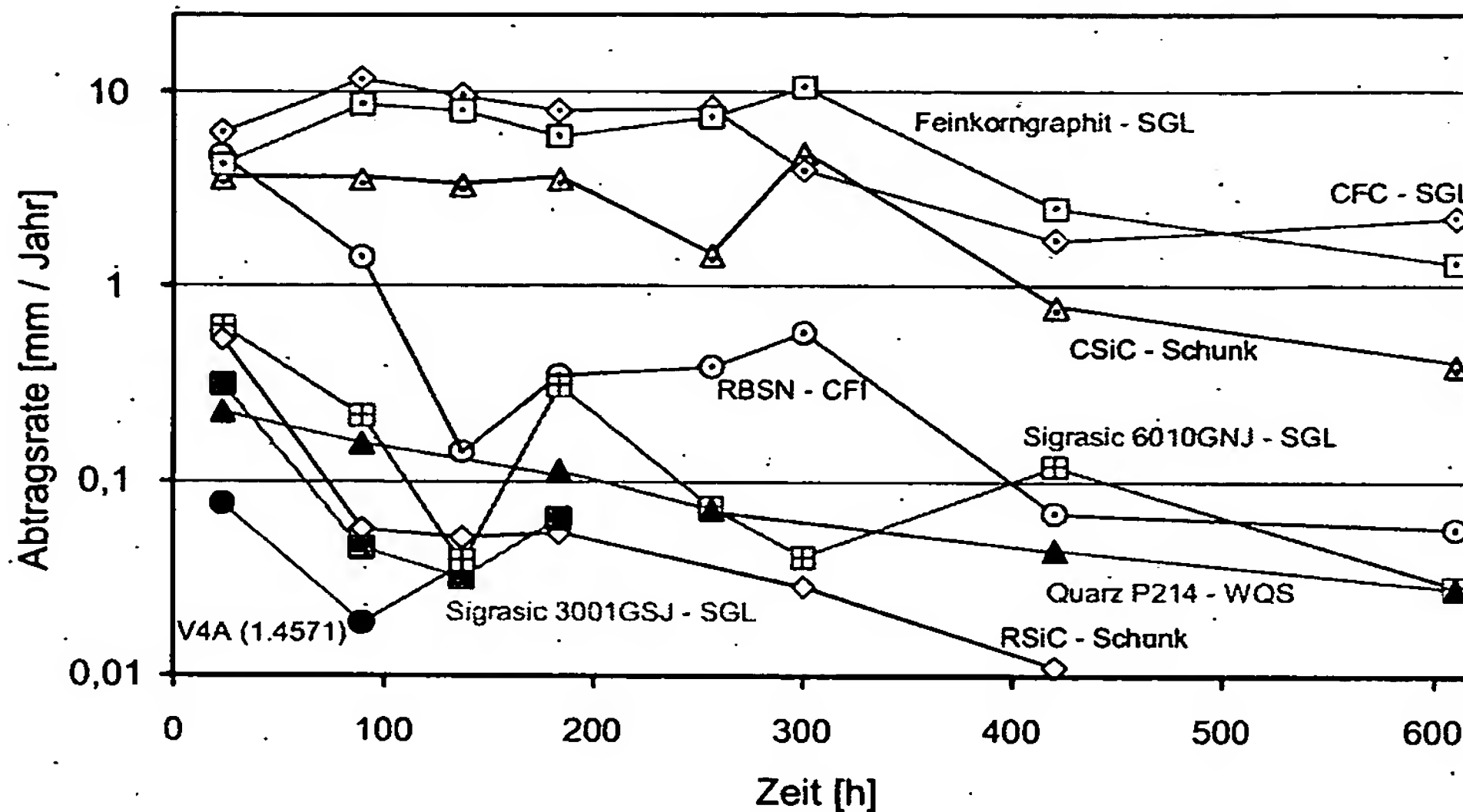
**Abbildung 11** Methanisierungsverhalten unterschiedlicher Kohlenstoffwerkstoffe

Die Beständigkeit möglicher Reaktorwerkstoffe gegen Abrasion durch die Silicium-Partikel der Wirbelschicht sollte ebenfalls in Laboruntersuchungen abgeschätzt werden. Die Experimente wurden ohne silanhaltige Atmosphäre durchgeführt, so daß sich keine Schutzschicht aus Silicium ausbilden konnte und der Materialabtrag gegenüber einem Reaktor unter Betriebsbedingungen ansteigt. Andererseits sind in der kleineren Laborwirbelschicht die Gasgeschwindigkeiten und damit auch die Partikelgeschwindigkeiten geringer als in der industriellen Ausführung, was die Abrasion reduziert.

Die Abtragsraten sind als Funktion der Zeit für unterschiedliche Werkstoffe in Abbildung 12 dargestellt.

In den durchgeführten kalten Abrasionsversuchen zeigte der austenitische Stahl 1.4571 eine sehr gute Abrasionsbeständigkeit. Bei den Betriebstemperaturen des Si-Reaktors von ca. 650°C ist die Verwendung von Stählen oder Ni-Basislegierungen jedoch nicht möglich, da die Diffusionsgeschwindigkeit der Metalle in Silicium so hoch ist, daß die Reinheitsanforderungen an das Produkt nicht gewährleistet werden können.

Die reinen Kohlenstoffwerkstoffe CFC und Feinkorngraphit, sowie das C-SiC-Material der Firma Schunk zeigten hohe Abrasionsraten, so daß sie ebenfalls nicht als Reaktormaterial eingesetzt werden können.



**Abbildung 12** Erosionsverhalten unterschiedlicher Werkstoffe in einer Si-Wirbelschicht

Die Abrasionsraten von reaktionsgebundenem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  der Firma CFI und einer groben C/SiC-Qualität der Firma SGL zeigten geringere Werte von ca.  $1 \mu\text{m}$  in 100 h (ca.  $80 \mu\text{m}$  pro Jahr), die aber immer noch eine beträchtliche Produktverunreinigung verursachen. Bei einem 6 m hohen Reaktor entspräche diese Abtragsrate ca. 15 kg Abrieb pro Jahr und bei 500 t/Jahr einer Produktverunreinigung von ca. 30 ppm. Darüber hinaus ist die Verfügbarkeit von großen Bauteilen aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und C/SiC sehr eingeschränkt.

Ein rekristallisiertes SiC der Firma Schunk sowie eine feinere und dichtere C/SiC-Qualität der Firma SGL zeigte noch geringere Abrasionsraten von ca.  $1 \mu\text{m}$  in 500-1000 h, was allerdings immer noch 3-6 ppm entspricht.

Eine ähnliche Abtragsrate wie das rekristallisierte SiC und die feinere C/SiC-Qualität wies auch Quarz auf. Generell sind in einem Wirbelschichtreaktor zur Si-Produktion aus Silan im CVD-Prozeß unter Betriebsbedingungen deutlich geringere Abtragsraten an der Reaktorwand zu erwarten als im inert fluidisierten Reaktor, da die Reaktorwand durch abgeschiedene Siliciumschichten geschützt wird.

### 3.7 Untersuchung von alternativen Verfahren zur Verwertung von Si-Feinstaub

Für das direkte Aufschmelzen von Si-Feinstaub sind Temperaturen von ca.  $1600^\circ\text{C}$  erforderlich und damit sehr aufwendige Schmelzöfen. Vor allem die Auswahl eines Tiegelmaterials, das sowohl den Temperaturniveau als auch den Reinheitsanforderungen an SG-Silicium entspricht ist problematisch.

Alternativ könnten die anfallenden Silicium-Feinstäube jedoch in anderen Bereichen der Metallurgie als Legierungselement eingesetzt werden. Auch wenn die Silicium-Feinstäube den hohen Reinheitsanforderungen an solar-grade Silicium nicht mehr genügen, stellen sie z.B. in der Aluminiumverhüttung einen hochreinen Einsatzstoff dar.



Aufgrund der praktischen Handhabbarkeit der Stäube ist jedoch auch hier eine Vorbehandlung unerlässlich. Um das Silicium im Bereich der Aluminiumindustrie einzusetzen, wurden folgende Vorbehandlungen untersucht:

1. Herstellung von Al-Si-Vorlegierungen mit niedrigen Schmelztemperaturen
2. Mechanisches Legieren von Al und Si-Feinstaub durch Attritormahlung
3. Herstellung von Si-Salz-Granulaten

### 3.7.1 Herstellung von Aluminiumvorlegierungen durch Erschmelzen

Entsprechend dem Phasendiagramm kann durch Legieren von Si mit Al die Schmelztemperatur erheblich gesenkt werden (das Eutektikum liegt bei 577°C!), wodurch die Kosten für den Schmelzofen erheblich reduziert werden können.

Versuche zum direkten Erschmelzen der Vorlegierung AlSi50 aus Al-Pulver und Si-Staub haben aufgrund der Oxidhäute jedoch auch bei Temperaturen von bis zu 1200°C keine homogene Schmelze ergeben. Deshalb wurde dem Pulvergemisch 20% NaCl als Flussmittel zugesetzt, um die Metalloberflächen vor Oxidation zu schützen. Da Salz (NaCl und KCl) auch im Aluminium-Schmelzofen immer als Flussmittel vorliegt und kann es der Vorlegierung problemlos zugesetzt werden.

Durch den Salzzusatz lassen sich homogene Al-Si-Schmelzen der Zusammensetzung AlSi50 herstellen. Allerdings sind zum vollständigen Aufschmelzen längere Haltezeiten erforderlich. Bei 1200°C und einer Haltezeit von 20 min sind erst ca. 20% des Materials aufgeschmolzen. Zur Übersicht ist in Abbildung 15 ein EDX-Scan der bei 1200°C aus 50% Silicium und 50% Aluminium erzeugten Vorlegierung dargestellt.

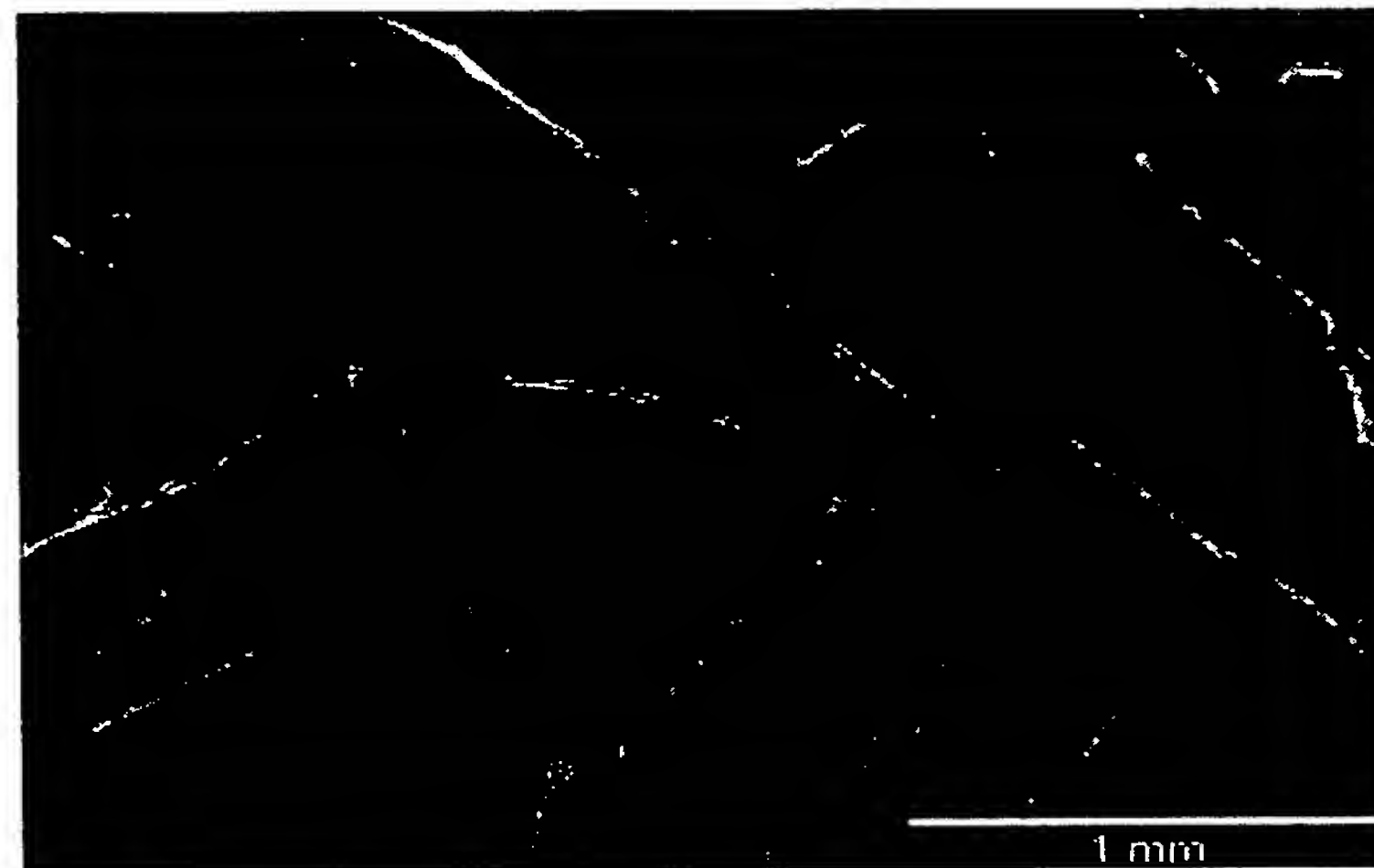


Abbildung 15 EDX-Scan einer Si50Al50-Legierung (Al: rot, Si: grün)

### 3.7.2 Mechanisches Legieren von Si-Staub mit Al-Spänen

Alternativ zum Legieren durch thermische Behandlung können Metalle durch Mahlprozesse legiert werden. Das Verfahren des mechanischen Legierens kann ebenfalls zur Herstellung der AlSi-Vorlegierung benutzt werden. Dies erfordert energieintensive Mahlverfahren, wie zum Beispiel Attritormahlen. Eine thermische Behandlung ist dagegen kaum notwendig. Mit einer Mischung aus 50% Aluminium und 50% Silicium wurden in einer Attritormühle Versuche durchgeführt.

Das Aluminium lag dabei in Form von ca. 4 mm langen und ca. 1 mm dicken Nadeln vor (siehe Abbildung 16, links). Diese Aluminium-Nadeln konnten durch ca. 1 Stunde Attritormahlen in

Flakes umgewandelt werden. In die Oberfläche der Flakes wurden Silicium-Partikel eingepresst und mit dem Aluminium legiert. Es konnte allerdings nicht das gesamte Silicium gebunden werden, sondern nur ca. die Hälfte der eingesetzten Menge. Dies entspricht einem Silicium-Gehalt im mechanisch legierten Granulat von ca. 30%.

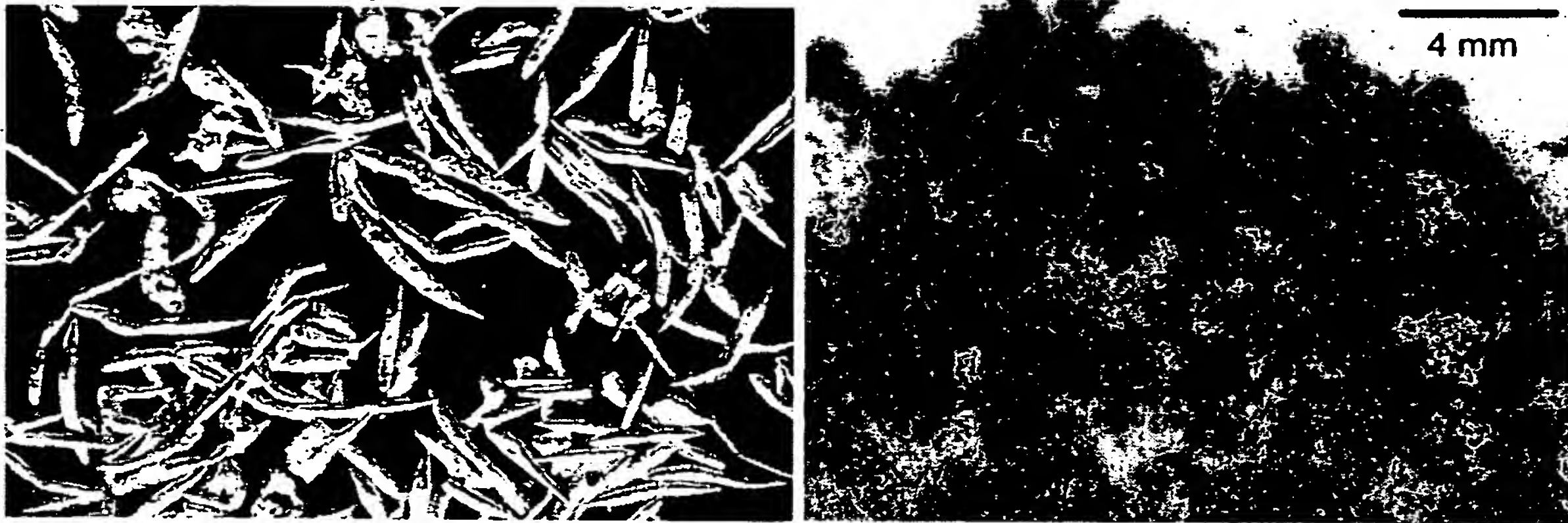


Abbildung 16 Al-Nadeln vor (links) und nach dem Vermahlen mit Si-Feinstaub

### 3.7.3 Herstellung von Si-Staub-Salz-Granulaten

Feine Pulver werden in der Sekundär-Aluminiumindustrie nicht als Legierungszusätze eingesetzt, da Stäube, z.T. direkt wieder ausgetragen werden. Darüber hinaus besteht die Gefahr, dass Metallstäube an Luft explosiv reagieren.

Granulate können dagegen problemlos in einen Aluminium-Schmelzofen eingebracht werden. Da ein Aluminium-Schmelzofen schon größere Mengen Salz enthält, wäre der Zusatz eines salzhaltigen Granulat ebenfalls unproblematisch.

Um das Handling der Si-Stäube zu verbessern, wurden daher Versuche zur feuchten Granulierung von Silicium-Pulver mit Salz durchgeführt. Silicium-Pulver wurde dazu trocken mit 20% Salz vermischt. Dann wurde solange Wasser zu der Pulvermischung gegeben, bis eine knetbarere Konsistenz erreicht war. Nach dem Homogenisieren wurden aus der Masse Formkörper hergestellt und getrocknet. Die trockenen Granulat-Partikel sind formstabil, schüttbar aber bei stärkerer mechanischer Belastung nicht abriebfest, so dass bei der Verarbeitung eine Staubbildung nicht ausgeschlossen werden kann. Durch eine thermische Nachbehandlung der feucht hergestellten Granulate lässt sich deren Abrasionsfestigkeit allerdings deutlich erhöhen. Bei der Trocknung feuchter Granulat-Partikel verdunstet salzhaltiges Wasser und das zurückbleibende Salz verklebt die Silicium-Körner. Ein Teil des Salzes wird dabei vom Inneren des Partikels an die Oberfläche transportiert. Erst durch ein Versintern bzw. Aufschmelzen des Salzes mit dem Silicium bei 850°C kommt es zu einer optimalen Bindung mit dem Silicium und zu abriebfesten Granulaten.

## 4. Veröffentlichungen

T. Gerdes, R. Tap, Mikrowellenbeheizung von Wirbelschichten, Innovative Energieträger in der Verfahrenstechnik, Hrsg. Bathen, Schmidt-Traub, Shaker Verlag, 103-113 (2000)

T. Gerdes, Synthesis of Silicion in Microwave Fluidized Beds, COST Working Group Meeting Antibes/F, 9/2000

Thorsten Gerdes, Roland Tap, Philip Bahke, Monika Willert-Porada, „CVD-Processes in Microwave Heated Fluidized Bed Reactors“, 8th. Int. Ampere Conference, Bayreuth, 2001

#### **4. Schutzrechtsanmeldungen**

DE 12868426 (2001), „Verfahren zur zweistufigen Herstellung von polykristallinem Reinst-Silicium“, T. Gerdes

#### **5. Durchgeführte Studien- und Diplomarbeiten**

Roland Tap, „Auslegung einer Wirbelschicht zur Silanpyrolyse“, Diplomarbeit Universität Dortmund, 1999

Philip Bahke, „Verfahrensentwicklung zur mikrowellenunterstützten Beheizung von Silicium-Wirbelschichten“ Studienarbeit Universität Dortmund, 2000

#### **7. Internationale Kontakte**

Die wichtigsten institutionalisierten internationalen Kontakte resultieren für InVerTec aus den Kooperationen im Rahmen des EU-Programms COST D10/015:

Prof. John Binner, Inst. for Polymer Tech. and Materials Engineering, Loughborough University, UK

Dr. T. Cross, School of Electrical and Electronic Engineering, University of Nottingham, UK

Dr. M. Hajek, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague

Prof. A. Harrison, University of Edinburgh, UK

Prof. C. Leonelli, University degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia

Dr. W. Lojkowski, High Pressure Research Center, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**

